

Méthodes de préconcentration pour l'analyse panoramique d'éléments traces dans les eaux douces, par activation neutronique

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par
Jean-Pierre **BLANC**
de Genève

Thèse N° 1874

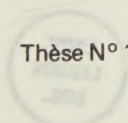
Méthodes de préconcentration pour l'analyse panoramique d'éléments traces dans les eaux douces, par activation neutronique

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par
Jean-Pierre BLANC
de Genève

Thèse N° 1874



La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs W. HAERDI, professeur ordinaire et directeur de thèse, Von GUNTEN, professeur (Université - Berne), P. LERCH, professeur (EPF Lausanne) et R. BEELER, chargé de cours (Dpt de chimie physique - Genève)

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 29 juin 19 78

Le Doyen :

Thèse

---1874---

B. Levrat

Bernard LEVRAT



Les recherches exposées dans cette thèse ont été effectuées dans les laboratoires du Département de Chimie Minérale et Analytique, sous la direction de Monsieur le Professeur W. Haerdi, entre 1974 et 1978.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur W. Haerdi pour l'intérêt qu'il a manifesté tout au long de mes recherches et les contacts enrichissants que j'ai pu avoir avec lui.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades et aux membres du personnel administratif et technique sans qui la réalisation de ce travail aurait été impossible.

A mes parents.

A Claire-Lise,

Elodie,

Faustine.

Table des matières

	pages
Introduction	1
<u>Partie I</u>	5
<u>Méthodes d'analyses multiélémentaires pour la détermination des éléments traces dans les eaux naturelles</u>	5
I-1 <u>Généralités</u>	5
I-2 <u>Analyse par activation neutronique</u>	7
I-2-1 Principes de l'activation	7
I-2-2 Modes de désexcitation	8
I-2-3 Interaction des rayonnements électro-magnétiques avec la matière	11
I-2-4 Détection des rayonnements électro-magnétiques	15
I-2-5 Paramètres caractérisant les détecteurs scintillateurs et semi-conducteurs	21
I-2-6 Description de l'appareillage utilisé	25
I-2-7 Préparation des échantillons	26
Conclusion	31
 <u>Partie II</u>	 32
<u>Etude de la préconcentration d'éléments traces sur divers supports</u>	32
II-1 <u>Etude bibliographique</u>	32
II-2 <u>Limitations et choix des supports utilisés pour la NAA</u>	35
II-3 <u>Etudes des propriétés des supports employés</u>	36

		pages
II-3-1	Résines anioniques	36
II-3-1-1	Approche théorique	36
	a - Cyanocomplexes	36
	b - Chlorocomplexes	48
II-3-1-2	Etude expérimentale	50
	1 - Mode opératoire - Appareillage	50
	2 - Etudes préliminaires	52
	3 - Etude de la préconcentration des cyanocomplexes	53
	a - Effet du pH	53
	b - Cinétique de préconcentration en fonction de la nature de l'élément	54
	c - Influence de la concentration en élément sur la cinétique et la quantitativité de la fixation	55
	d - Influence du volume de la solu- tion à préconcentrer	55
	e - Influence du milieu	55
	f - Concentration du complexant	56
	g - Décontamination en éléments inter- férants	56
	h - Répartition de l'élément préconcen- tré sur la résine	57
	4 - Etude de la fixation des chlorocomple- xes sur la résine IRA-400	57
II-3-2	Résine chélatante	59
II-3-2-1	Approche théorique	59
II-3-2-2	Etude expérimentale	62
	a - Influence du pH	63
	b - Reproductibilité des résultats	64

	pages
c - Cinétique de préconcentration	65
d - Influence du milieu	66
e - Décontamination en métaux alcalins	68
f - Répartition des éléments adsorbés sur la résine	68
II-3-3 Résine avec groupement fonctionnel cysté- ine	69
II-3-3-1 Mode de synthèse	69
II-3-3-2 Mise en évidence de la réaction	73
II-3-3-3 Etude expérimentale des propriétés de la résine avec groupe-cystéine	77
a - Capacité de la résine	77
b - Fixation de quelques métaux en fonc- tion du pH	79
c - Cinétique d'adsorption de quelques métaux	81
d - Influence du milieu sur la fixation des métaux	82
e - Décontamination en métaux alcalins	82
Conclusion de la II ^{ème} partie	83
<u>Partie III</u>	84
<u>Application de la préconcentration sur résine à l'analyse multiélémentaire par activation neutronique</u>	84
Introduction	84
III-1 <u>Tests des matériaux et pureté des supports utilisés</u>	85
1 - Résistance à l'irradiation	85
2 - Analyse élémentaire des principaux constituants de l'appareillage	86

	pages
3 - Pureté de la résine	88
III-2 <u>Problèmes de collection et de conserva-</u> <u>tion de l'échantillon</u>	89
1 - Collection	93
2 - Standards	94
III-3 <u>Partie expérimentale</u>	96
III-3-1 Appareillage et réactifs	97
III-3-2 Conditions expérimentales	99
III-3-3 Résultats expérimentaux	100
1 - Etude de l'eau du lac Léman	100
Complexation organique	106
Matières en suspension	106
2 - Analyse de l'eau des services indus- triels	108
3 - Analyse de l'eau du lac sur Dowex A-1	109
4 - Analyse de l'eau du lac après précon- centration sur résine avec groupement cystéine	111
III-3-4 Applications particulières	112
1 - Analyse de végétaux	112
2 - Analyse de sérum sanguin lyophilisé	115
III-3-5 Discussion des résultats obtenus	116
<u>Partie IV</u>	124
<u>Traitement des spectres X et gamma</u>	124
Introduction	124

		pages
IV-1	<u>Généralités sur l'analyse quantitative</u>	125
IV-2	<u>Description des programmes</u>	126
Résumé		143
Annexe	Listing du programme BLANX	144
Références		154

Introduction

L'intérêt que l'homme porte à l'analyse des eaux naturelles n'est pas nouveau puisqu'une première approche scientifique du problème fut faite par Robert Boyle en 1670, en démontrant notamment que les eaux naturelles contenaient de petites quantités de sels. A la suite de ces travaux Edmund Halley en 1715 suggéra qu'en estimant les quantités de sels transportées par les fleuves nous pourrions donner un âge aux océans et par là déterminer celui de la terre. Cette idée fut reprise en 1899 par John Joly qui estima ainsi l'âge des océans à 90 millions d'années. Ce concept (quantité totale de sel dans les océans divisée par l'apport annuel en sel des eaux fluviales) est resté moderne, quoique sa signification ait changé, puisqu'il est connu sous le nom de "temps de résidence".

La première analyse qualitative de l'eau naturelle est attribuée à Lavoisier il y a quelque 200 ans, qui identifia sept sels différents. Les progrès furent très lents puisque à la fin du siècle dernier seuls huit éléments avaient été détectés avec certitude : Cl , Na , Mg , C , S , Ca , K , Br. Au début du XX^{ème} siècle des éléments en concentration très faible furent découverts dans des microorganismes qui les concentraient à partir des eaux naturelles, permettant ainsi une augmentation des limites de détection. L'iode par exemple fut découvert dans des microorganismes marins 14 ans avant d'être mis en évidence dans les eaux. De même plus tard d'autres éléments : Ba , Co , Cu , Pb , Ni , Ag , Zn furent d'abord détectés dans ces mêmes milieux. Des processus de concentration inorganique ont également permis la découverte de métaux traces dans les eaux. Le béryllium, le thallium et certaines terres rares sont, par exemple, concentrés sur des nodules de manganèse.

Tableau I

Formes chimiques les plus probables des éléments

traces en solution dans les eaux de mer

[illegible]

ELEMENTS :

MAJEURS

MINEURS

TRACES

NON - DÉTECTES

Ordre de grandeur :



- 2 -

Actuellement la connaissance des processus de concentration et le grand développement des méthodes d'analyse physico-chimiques ont permis de détecter 75 éléments, dont 13 terres rares, en solution dans les eaux naturelles. Le tableau n° I montre les éléments détectés sous la ou les formes chimiques les plus probables en solution dans une eau de mer. Les éléments dont les états chimiques sont inconnus ou douteux sont donnés par leur seul symbole chimique.

Jusqu'à un passé récent l'analyse élémentaire des différents milieux naturels n'intéressait que les minéralogistes et théoriciens soucieux d'élucider la généalogie de la terre ou d'établir des modèles aidant à comprendre les relations entre les principaux écosystèmes. Depuis une dizaine d'années la situation a changé et il est prouvé actuellement que beaucoup d'éléments traces (concentrations < 0.01 %) : Co , Cr , Cu , B , F , Fe , I , Mn , Mo , Se , Zn , Ni , Sn , V et les éléments mineurs (concentrations comprises entre 0.01 % et 1 %) : Na , K , Mg , Ca , P , S , Cl sont essentiels à toute vie végétale ou animale.

Les rejets dans la biosphère d'éléments toxiques comme : Li , Be , Ba , Ni , F , Ag , Cd , Hg , As , Sb , B , Pb , Sr , Se etc. provenant d'activités humaines ont redonné à l'analyse élémentaire un regain d'intérêt notamment auprès des biologistes. Il est à peu près certain que dans les années à venir c'est dans le domaine biomédical que l'analyse élémentaire trouvera son champ d'application le plus intéressant. (1 à 4)

Le présent travail se propose de développer une méthode permettant d'analyser simultanément la nature et la quantité d'éléments traces (analyse multiélémentaire) dans des milieux d'importance biologique.

Dans une première partie les principes physiques de l'analyse sont résumés.

La deuxième partie intéresse le développement d'une procédure chimique conduisant à l'analyse proprement dite, procédure qui soit compatible avec les contraintes physiques et chimiques de la méthode. Les techniques ont été adaptées essentiellement à l'étude d'un des constituant inorganique le plus abondant et de plus indispensable à la vie : l'eau. Une description détaillée des conditions et possibilités des méthodes est donnée.

Dans une troisième partie ces méthodes sont appliquées à l'étude de plusieurs milieux complexes. En particulier une étude a été faite sur la répartition des éléments traces dans les eaux du lac Léman afin de déterminer les éventuelles fluctuations des concentrations des particules en solution au cours des différents mois de l'année. D'autre part des analyses d'eau ménagère, de végétaux et de sérum sanguin montrent que les méthodes étudiées sont applicables à des milieux fort divers.

La dernière partie décrit les programmes d'ordinateur qui ont été réalisés pour tirer les conclusions qualitatives et quantitatives des échantillons traités.

En résumé, ce travail décrit toutes les phases nécessaires à la réalisation d'une analyse multiélémentaire : collection - conservation - préparation - traitement - analyse et interprétation de l'échantillon. Afin de valider la méthode plusieurs applications sont données.

Partie I

Méthodes d'analyses multiélémentaires pour la détermination des éléments traces dans les eaux naturelles

I-1 Généralités

L'analyse d'éléments traces dans les milieux biologiques et plus particulièrement dans les eaux exige des méthodes de détection répondant aux critères suivants : (25)

- Grande sensibilité souvent meilleure que le nanogramme,
- bonne précision et fiabilité,
- grande sélectivité en présence d'autres éléments et absence d'interférences,
- méthodes applicables à des milieux de composition chimique différente,
- possibilité d'analyse multiélémentaire sur le même échantillon.

Beaucoup de méthodes analytiques satisfont aux critères cités, ceci au moins pour certains éléments. Ces méthodes physico-chimiques sont principalement la spectrométrie d'absorption atomique avec ou sans flamme (AAS) (5 à 8), la fluorescence atomique (AFS) (9, 10), la spectrométrie de masse (MS) (11), la fluorescence X (XRFS) (12 à 20) et quelques méthodes électrochimiques (21, 22).

L'analyse par activation neutronique (NAA) est une méthode nucléaire qui s'est beaucoup développée ces 20 dernières années et qui répond aux critères donnés ci-dessus pour beaucoup d'éléments et atteint souvent des sensibilités beaucoup plus élevées que les autres méthodes (exception faite pour les éléments légers H , Li , Be , B , C , O et N ainsi que pour des éléments

plus lourds comme P , Tl , Bi et Pb. .

Il est difficile de comparer les limites de sensibilité des différentes méthodes, car elles dépendent beaucoup de la nature de la matrice à étudier. De plus l'absence de standard d'eaux dans le domaine de concentration des éléments traces, rend la détermination de la précision absolue des méthodes difficile. Les quelques études comparatives publiées (5, 11, 8, 23) sur l'analyse d'un même échantillon synthétique dans divers laboratoires et selon plusieurs méthodes placent l'analyse par activation dans le groupe de tête. Les récents développements des moyens de détection, notamment grâce aux détecteurs semi-conducteurs à haute résolution, ont permis des analyses de matériaux extrêmement complexes.

L'analyse par activation peut être radiochimique (RNAA) dans le cas d'analyses destructives ou purement instrumentale (INAA) lors d'analyses non-destructives lorsque la matrice irradiée le permet. Cependant l'investissement que nécessite l'analyse par activation : détecteurs, chaîne d'analyseur, accès à un réacteur nucléaire, en fait une méthode peu accessible à laquelle on préfère parfois des techniques plus simples quoique moins performantes comme l'absorption atomique ou la fluorescence X. Malgré ces inconvénients la possibilité de déterminer simultanément sur le même échantillon plusieurs éléments à l'état trace laisse à l'analyse par activation une place de choix parmi les techniques qui se développent actuellement dans ce domaine.

I-2 Analyse par activation neutronique

I-2-1 Principes de l'activation (NAA) (23, 24, 25)

L'analyse par activation est une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à bombarder les noyaux de différents éléments avec des neutrons, des particules chargées ou des photons d'énergie appropriée, afin d'engendrer une réaction nucléaire. Lorsque les produits de la réaction nucléaire sont radioactifs ils pourront être identifiés entre autre en comparant l'énergie et la nature des rayonnements émis avec les caractéristiques nucléaires de chaque élément, ce qui permet une analyse qualitative. Une fois la nature des éléments déterminée, la mesure de l'activité résultante permettra une analyse quantitative de l'élément correspondant.

La plupart des méthodes d'analyse par activation développées pour la détermination d'éléments traces utilisent les neutrons comme moyen d'activation, car la probabilité d'interaction (section efficace) des neutrons avec la matière est beaucoup plus élevée que pour les particules chargées ou les photons. Les réactions nucléaires les plus fréquemment utilisées sont du type : (n, γ) , (n, α) , $(n, 2n)$, $(n, n' \gamma)$ et (n, p) . La probabilité de chacune de ces réactions dépend de la nature des noyaux cibles et de l'énergie des neutrons incidents. La réaction la plus fréquente obtenue avec les neutrons thermiques (énergie la plus probable à 25°C : 0.025 eV) est la capture radiative (n, γ) . En effet plus de 70 nuclides stables engendrent une telle réaction dont les sections efficaces peuvent atteindre des valeurs très élevées (jusqu'à $25'000 \text{ barns}$). De plus le flux très élevé de neutrons thermiques à disposition à l'intérieur d'un réacteur nucléaire (jusqu'à $10^{15} \text{ neutrons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) fait que la capture

radiative est la réaction nucléaire la plus utilisée en analyse par activation neutronique.

Les autres types de réactions ont généralement lieu avec des neutrons d'énergies plus élevées (irradiations épithermiques $E_{\text{neutrons}} > 0.2 \text{ eV}$). Des activations au moyen de neutrons épithermiques sont également possibles dans des réacteurs nucléaires en irradiant les échantillons derrière un écran de cadmium (26, 27) qui élimine la quasi totalité des neutrons thermiques, ce qui diminue considérablement le niveau de radioactivité induite et les éléments, qui possèdent des sections efficaces d'activation importantes pour les neutrons rapides, deviennent relativement plus faciles à mettre en évidence (ex: Pb , Ti , Mo , Ni).

Ces réactions nucléaires conduisent donc à la formation de noyaux composés instables, qui après une certaine période de 10^{-12} à 10^{-16} sec. vont libérer leur excès d'énergie en émettant une ou plusieurs particules : ce sont les émissions primaires. (réactions : (n, γ) , (n, n) , (n, n') , $(n, 2n)$, (n, p) ...). Dans le cas des réactions (n, γ) les noyaux formés sont généralement radioactifs et vont se désintégrer suivant divers modes : ce sont les émissions secondaires.

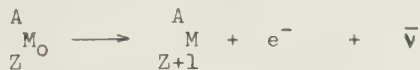
I-2-2 Modes de désexcitation

Après activation les noyaux se trouvent dans un état instable, ils vont recouvrir leur stabilité en se désintégrant selon une loi exponentielle décroissante et suivant différents schémas :

1- Emission β^- :

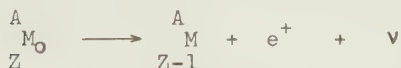
Il y a un excès de neutrons par rapport au nombre de protons. Le noyau retrouve sa stabilité en libérant un électron nucléaire (β^- ou négaton). Lors d'une

telle émission le numéro atomique Z augmente d'une unité.



2- Emission β^+ :

Le nombre de protons est en excès par rapport à celui des neutrons. Le noyau se désintègre en libérant un β^+ (positon). Pour qu'une telle émission se produise il faut que l'excès d'énergie du noyau soit au moins égal à 1.02 MeV (= 2 $m_0 c^2$ où m_0 = masse de l'électron au repos). La charge du noyau va diminuer d'une unité.



3- Capture électronique : (EC)

Lorsque l'excès d'énergie du noyau n'est pas suffisant pour permettre l'expulsion d'un positon ($\Delta E \geq 1.02 \text{ MeV}$), le noyau absorbe un électron de la couche K. Le réarrangement du cortège électronique donne naissance à des rayons X_K caractéristiques de l'élément dont le nombre atomique Z est inférieur d'une unité par rapport à l'élément initial.



Remarque : Dans beaucoup de cas les trois types d'émissions décrits ci-dessus sont suivis d'émission γ .

4- Emission gamma :

Le retour d'un noyau excité par le nouveau noyau

formé à un état stable peut se faire par l'émission de un ou plusieurs photons. Les rayonnements γ qui prennent ainsi naissance sont monoénergétiques et donc caractéristiques du noyau qui les émet. L'annihilation d'un positon par un électron produit également deux rayons γ de 511 KeV émis en sens opposés. (corrélation angulaire de 180°).

5- Conversion interne : (CI)

Ce mécanisme est compétitif des émissions γ . En effet une partie des rayonnements γ émis par le noyau vont être absorbés par le nuage électronique de l'atome et ainsi, par effet photo-électrique, transmettre leurs énergies à des électrons des couches K, L, M... qui vont être expulsés. Cette conversion va donc être accompagnée par l'émission d'un électron monoénergétique et de rayons X caractéristiques des couches perturbées. La probabilité de ce phénomène est donnée par le coefficient interne (taux de processus de CI / taux d'émission γ , il peut prendre des valeurs comprises entre 0 et l'infini).

6- Rayonnement de freinage : (Bremstrahlung)

Les particules chargées (β^- , β^+) émises par le noyau sont freinées lorsqu'elles traversent les couches électroniques de l'atome. Il en résulte l'émission de radiations d'énergies continues (1 à 250 KeV). Ce phénomène est proportionnel au nombre atomique de l'isotope.

I-2-3 Interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière

Dans une analyse multiélémentaire l'identification et le dosage d'un radioisotope est possible lorsque celui-ci est un émetteur γ . Les mesures de l'énergie et de l'intensité du rayonnement reposent sur trois principaux phénomènes d'interactions des rayonnements γ avec la matière.

1- Effet photo-électrique :

Un rayonnement γ de faible énergie (10^{-2} à 1 MeV) cède toute son énergie à un électron d'un atome du milieu traversé. Pour qu'il y ait conservation de la quantité de mouvement il faut faire intervenir le noyau, ainsi l'effet photo-électrique est d'autant plus probable que l'électron est plus lié au noyau (probabilité d'interaction avec la couche K couche L). De plus l'énergie du photon incident E_γ doit être voisine de l'énergie de liaison de l'électron E_l ce qui explique la discontinuité du coefficient d'absorption photo-électrique lorsque E_γ devient plus petit que l'énergie de liaison de l'électron de la couche K. (voir figure). L'excès d'énergie du photon par rapport à l'énergie de liaison de l'électron est cédé à celui-ci sous forme d'énergie cinétique E_e qui va permettre l'expulsion de l'électron.



Si l'énergie du gamma incident est inférieure à E_l l'électron ne peut plus être expulsé de l'atome. En

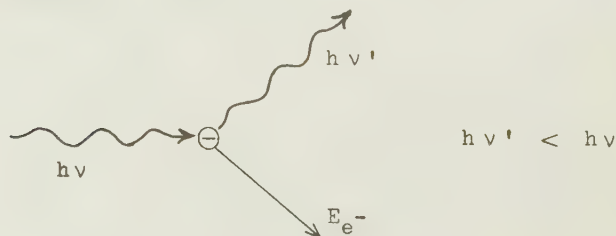
conséquence l'atome va retrouver sa stabilité en émettant les rayons X caractéristiques de la couche perturbée ou des électrons Auger dûs au réarrangement du cortège électronique des atomes du milieu traversé.

2- Effet Auger :

Lors du réarrangement électronique, l'énergie de transition peut arracher un électron des couches de plus faible énergie de liaison. Ce qui crée une suite d'effets photo-électriques en chaîne.

3- Effet Compton :

Le gamma incident d'énergie $E_\gamma = h\nu$ cède une partie de son énergie à un électron peu lié. Il y a répartition de l'énergie incidente entre l'énergie cinétique de l'électron expulsé et le photon secondaire dont l'énergie $h\nu'$ sera plus petite que l'énergie du photon incident $h\nu$. On peut assimiler ce phénomène à un choc élastique dont la trajectoire et l'énergie des particules diffusées sont déterminées par les lois de conservation de la quantité de mouvement et d'énergie.



Cette répartition d'énergie entre 2 particules va

donner naissance à un spectre γ continu (fond Compton) jusqu'à une valeur maximum (front Compton) correspondant aux photons d'énergie maximum susceptibles d'être libérés par effet Compton.

4- Effet de matérialisation de l'énergie :

(création de paires)

Lorsque l'énergie du gamma incident $h\nu$ est supérieure à 1.022 MeV ($2m_0c^2$) il y a matérialisation du photon, lors de son passage dans le champ électromagnétique du noyau, en créant une paire électron-positon.

$$h\nu = E_{\text{cin } e^-} + E_{\text{cin } e^+} + 2m_0c^2$$

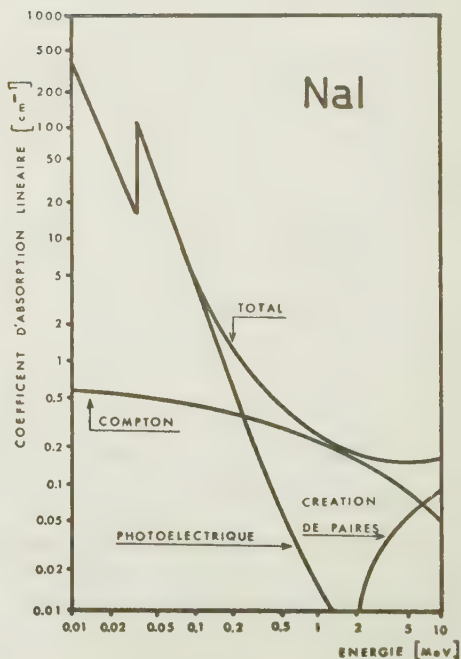
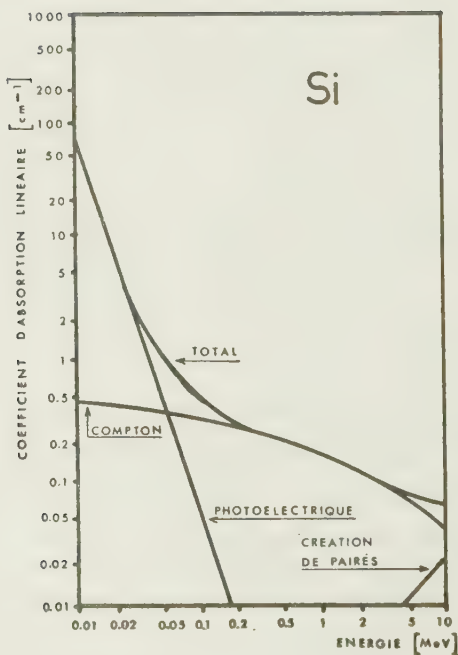
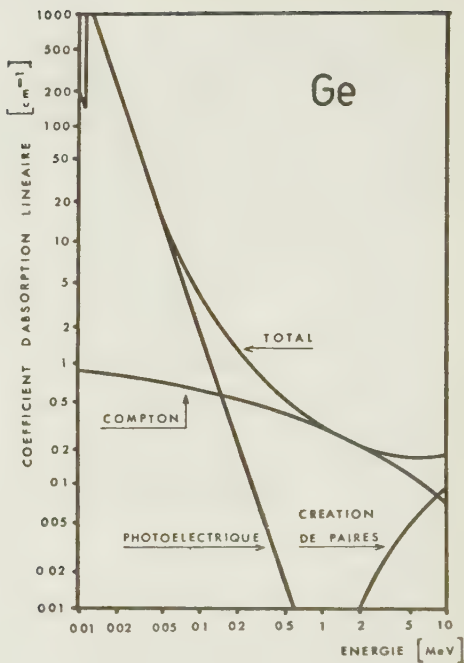
Dans ce phénomène le photon est totalement absorbé. Le positon créé va s'annihiler en se recombinant après avoir perdu son énergie cinétique $E_{\text{cin } e^+}$ avec un électron et donner naissance à 2 photons de 511 KeV émis en sens opposés. (corrélacion angulaire de 180°).

En plus des effets décrits ci-dessus rappelons que si le radionuclide émet des particules chargées, il en résultera un rayonnement de freinage produisant un spectre continu de 0 à 250 KeV qui va se superposer à tous ces effets.

L'importance relative des trois effets varie selon l'énergie des γ incidents et la nature de la matière traversée. Ces variations du coefficient d'absorption correspondant aux différents phénomènes sont représentées sur la figure I-1. (31)

Figure I-1

Coefficients d'absorption
linéaire de Ge , Si
et NaI



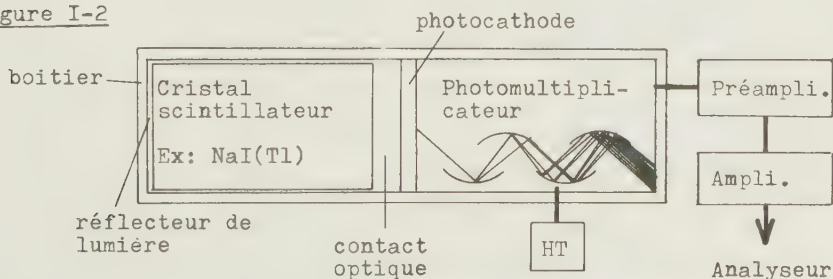
I-2-4 Détection des rayonnements électromagnétiques (31)

Il existe un grand nombre de moyens de détections des rayonnements électromagnétiques. Nous nous limiterons ici aux types de détecteurs utilisés dans ce travail.

1- Détecteur à scintillations :

Le rayonnement γ incident perd toute ou une partie de son énergie dans un cristal dit scintillateur (ex NaI) donnant naissance à des photo-électrons ou des électrons Compton qui créeront sur leur parcours une suite de centres luminescents. Les photons émis lors de la désexcitation de ces centres luminescents sont collectés par une photocathode qui transforme les impulsions lumineuses en impulsions électriques, celles-ci sont amplifiées par un photomultiplicateur avant d'être envoyées dans un analyseur. (c.f. fig. I-2).

Figure I-2

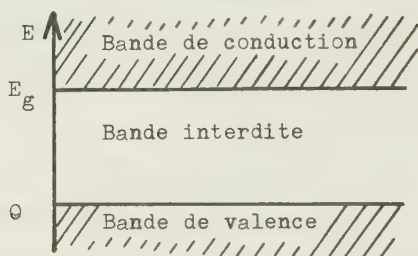


2- Détecteurs semi-conducteur : (28 à 31)

a) Généralités sur les cristaux semi-conducteurs

En cristallisant certains éléments chimiques deviennent conducteurs (résistivité $\sim 10^{-10} \Omega \text{ cm}$), semi-conducteurs ou isolants (résistivité jusqu'à $10^{22} \Omega \text{ cm}$). Dans les cristaux les électrons se répartissent dans des domaines d'énergie (bande de valence, bande de conduction) en dehors desquels on ne peut

trouver aucun état énergétique d'électron. (bandes interdites).



Dans le cas des cristaux semi-conducteurs, au zéro absolu la bande de valence est remplie et celle de conduction vide (isolant). Lorsque la température augmente des électrons excités passent de la bande de valence dans la bande de conduction, ainsi les électrons excités et les trous laissés par défaut électronique dans la bande de valence contribueront à la conductibilité électrique. On peut classer les cristaux semi-conducteur en deux groupes :

- Les cristaux semi-conducteurs intrinsèques

(non dopés)

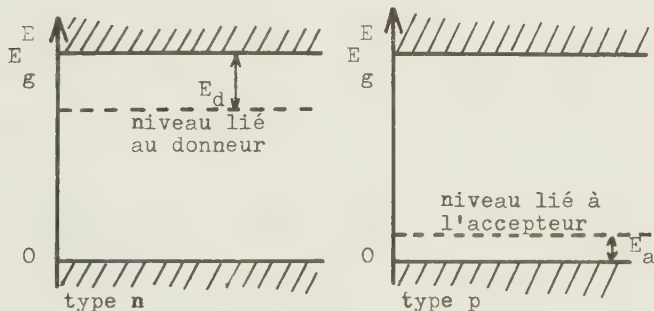
La mobilité des charges est déterminée par la diffusion dans le réseau du cristal et non par des impuretés. Pratiquement il existe toujours des impuretés qui à très basse température peuvent dominer la diffusion des électrons, aussi le cristal doit être maintenu dans un domaine de température (température intrinsèque) où la diffusion des charges dues au réseau cristallin est dominante.

- Les cristaux semi-conducteurs extrinsèques

(dopés)

Certains types de défauts et d'impuretés affectent considérablement les propriétés électriques des semi-conducteurs. Par exemple: l'addition d'un atome de

bore pour 10^5 atome silicium augmente la conductivité du silicium d'un facteur 10^3 . Ces impuretés peuvent être accepteuses (B^{III} , Ga^{III} , Al^{III}) car elles prennent des électrons dans la bande de valence, laissant un trou dans celle-ci. Le cristal devient de type p. Au contraire certains éléments donnent un électron à la bande de conduction et créent ainsi un semi-conducteur de type n. (Ex. As^V , P^V , Li^I). Ces défauts introduisent de nouveaux niveaux dans la bande interdite diminuant ainsi la résistivité du cristal.



Les cristaux extrinsèques sont dits de type "n" ou "p" suivant que les impuretés donneuses ou accepteuses dominent.

b) Détection d'une radiation par le cristal semi-conducteur

Par effet photo-électrique ou Compton le gamma incident cède tout ou une partie de son énergie à un électron primaire. Cet électron primaire interagit avec le cristal et cède son énergie par des chocs successifs à des électrons secondaires qui à leur tour perdent leur énergie sous trois formes :

- 1- Si l'énergie de l'électron est supérieure à E_g (largeur de la bande interdite) il y a création d'une paire trou-électron, donc naissance de charges électriques au sein du cristal. C'est ce phénomène qui va nous permettre d'analyser l'énergie du rayonnement : plus le dépôt d'énergie sera grand plus le nombre de charges créées sera important.
- 2- Interaction directe avec le réseau cristallin, piégeage et recombinaison immédiate.
- 3- Perte de l'énergie par effet thermique.

Le temps nécessaire à l'accomplissement de cet ensemble de phénomènes est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11}$ sec. et la portion de volume affectée, pour un photon de 1 MeV dans du germanium est d'environ 0.8 mm.

Les charges créées vont être soumises à un champ électrique ce qui permet de les faire migrer et de les collecter sur des électrodes. Les impulsions récoltées seront ensuite amplifiées pour être analysées. Une bonne collection des charges implique que le temps de collection T_c soit plus petit que le temps de vie moyen des charges τ . Généralement $T_c = 10^{-1} \tau$. Cette exigence nous fera choisir des cristaux dont la mobilité et la densité des charges sont élevées et dont la largeur de la bande interdite n'est pas trop importante. Deux cristaux semi-conducteurs répondent particulièrement bien à ces critères : le silicium et le germanium. (c.f. tabl. I-1).

Tableau I-1

Quelques propriétés physiques intrinsèques du silicium et du germanium (28)

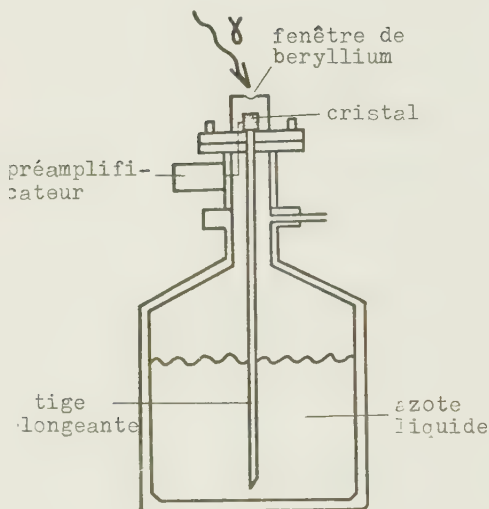
	Si	Ge
Nombre atomique	14	32
Masse atomique	28.06	72.60
Masse spécifique	2.33 g cm ⁻³	5.33 g cm ⁻³
Constante diélectrique k	12	16
Largeur de la bande interdite (300 °K)	1.12 eV	0.67 eV
Densité des porteurs (300 °K)	1.5 10 ¹⁰ $\frac{\text{porteurs}}{\text{cm}^3}$	2.0 10 ¹³
Mobilité des électrons μ_e (300 °K)	1350 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	3900 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Temps de vie moyen des électrons τ_e	10 ⁻³ s	10 ⁻³ s
Mobilité des trous μ_h (300 °K)	480 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	1900 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Temps de vie moyen des trous τ_h	10 ⁻³ s	10 ⁻³ s
Energie par paire électron-trou	3.75 eV	2.94 eV

Les détecteurs semi-conducteurs sont refroidis à basse température (-170°C azote liquide) afin d'éviter la création de charges dues à l'agitation thermique, et ainsi ne plus avoir une corrélation linéaire entre le dépôt d'énergie du rayonnement incident et les charges créées dans le cristal et afin d'éviter un "bruit de fond thermique" perturbant les mesures. De plus comme les cristaux sont soumis à un champ électrique intense (supérieur à 10³ V cm⁻¹), les basses températures vont empêcher la migration

Figure I-3

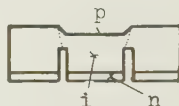
Coupe schématique d'un détecteur semi-conducteur et chaîne de spectrométrie à haute résolution.

Cryostat :



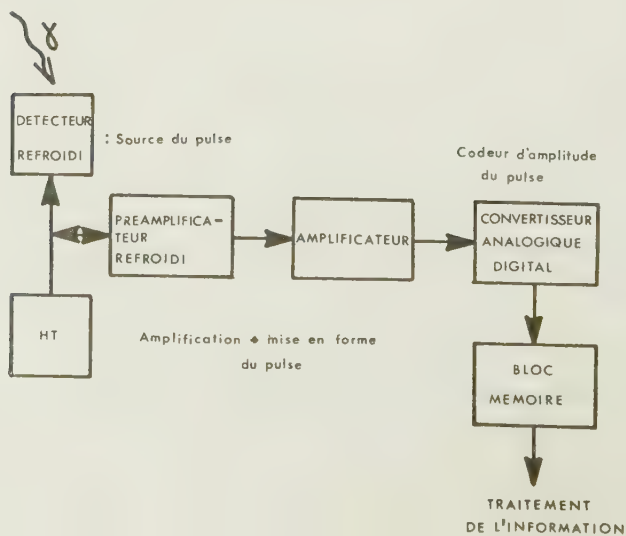
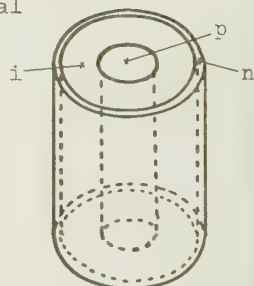
Détecteur plan

hpGe :



Détecteur coaxial

Ge(Li) :



des impuretés vers les électrodes collectrices, surtout pour les cristaux dopés de type Ge(Li) ou Si(Li), et perdre leurs qualités électriques.

Pratiquement ces détecteurs sont montés sur des cryostats dans lesquels on a fait le vide d'air. Pour les basses énergies le cryostat est muni d'une fenêtre de beryllium d'autant plus mince que l'énergie des photons à analyser est faible. Le cristal est monté sur une tige de cuivre plongeant dans de l'azote liquide assurant une température de l'ordre de -160°C . Le préamplificateur de charges est également refroidi pour ne pas altérer la haute résolution du détecteur semi-conducteur. Les détecteurs et la chaîne électronique à très bas bruit de fond utilisés dans ce travail sont décrits dans le bloc diagramme de la figure I-3.

I-2-5 Paramètres caractérisant les détecteurs scintillateurs et semi-conducteurs

1 - Efficacité de détection en fonction de l'énergie

- Cristaux scintillateurs :

Pas de limitations si la forme et le volume sont adaptés (1 KeV à plusieurs MeV).

- Cristaux semi-conducteurs :

On peut classer les détecteurs en trois catégories suivant les domaines d'énergies qu'ils sont à même de détecter avec le meilleur rendement :

Energies de 500 eV à 30 KeV : détecteurs Si(Li)
d'un volume de 0.05 à 1.4 cm^3 .

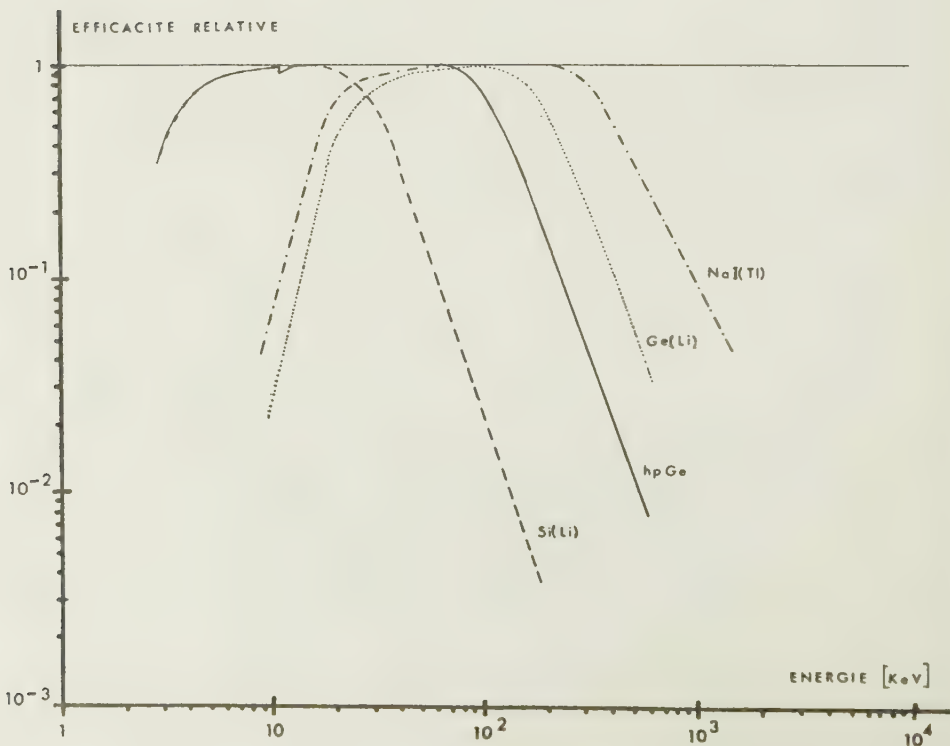
Energies de 2 KeV à 200 KeV : détecteurs germanium intrinsèques (hp Ge) = high purity germanium - germanium intrinsèque ou Ge(Li) plans de petites dimensions : $0.3 \text{ à } 1.5 \text{ cm}^3$.

Energies de 30 KeV à 10 MeV et plus : détecteurs Ge(Li) coaxiaux à forte efficacité d'un volume de $50 \text{ à } 100 \text{ cm}^3$.

La figure I-4 nous donne l'efficacité comparée (32, 33) des trois types de détecteurs semi-conducteurs en fonction de l'énergie des photons incidents.

Figure I-4

Efficacité de différents types de détecteurs de radiations ionisantes.



2- Efficacité de comptage (31, 34, 35)

Les photons sont absorbés dans les cristaux selon trois processus : effet photo-électrique, effet Compton et production de paires. L'étude de la variation des coefficients d'absorption relative aux différents effets (voir figure I-1) nous montre que, dans le domaine d'énergie d'utilisation des cristaux de Ge, le coefficient d'absorption photo-électrique est environ 3 fois plus faible que celui du NaI. Il en résultera un taux de comptage plus faible pour les cristaux Ge(Li). Généralement on donne l'efficacité relative du détecteur à 1.33 MeV (^{60}Co) par rapport à un scintillateur NaI(Tl) de $3'' \times 3''$, les deux types de détecteurs étant à 25 cm de la source. Ces valeurs vont de 1 % à 25 %.

3- Rapport pic photo-électrique / fond Compton

Entre 150 KeV et 8 MeV l'absorption du rayonnement a lieu principalement par effet Compton. Il en résulte que les spectres mesurés sur une diode Ge(Li) présenteront un fond Compton plus important que sur un NaI(Tl) car le coefficient d'absorption par effet Compton est supérieur d'environ 50 % pour le germanium, par rapport au NaI. Pour diminuer ce fond et augmenter le nombre d'impulsions déterminant le pic photo-électrique, la forme du détecteur est étudiée de manière à faciliter les phénomènes de réabsorption dans la zone sensible des photons Compton diffusés. Dans ce but on réalise des diodes coaxiales compactes dans lesquelles le rapport entre la longueur et le diamètre est proche de l'unité. Ainsi pour une énergie de 1.33 MeV on peut obtenir des rapports pic / Compton de 30 : 1 à 40 : 1.

4- Résolution en énergie

Malgré les deux restrictions vues plus haut, l'excellente résolution des détecteurs semi-conducteurs va nous faire abandonner l'emploi des scintillateurs pour l'analyse multiélémentaire.

Dans les cristaux semi-conducteurs les fluctuations statistiques du nombre de charges créées par le rayonnement (cette fluctuation augmente avec l'énergie ce qui explique la dégradation de la résolution vers les hautes énergies) est très faible et détermine des pics excessivement étroits limitant les risques d'interférences entre les différents pics d'absorption totale. Par contre dans les scintillateurs la variation du nombre de centres luminescents induits est importante ce qui provoque un élargissement considérable des raies.

La résolution en énergie est généralement caractérisée par la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic considéré. Une comparaison des différentes résolutions obtenues est donnée dans le tableau I-2.

Tableau I-2

Comparaison des résolutions obtenues avec différents détecteurs et à plusieurs énergies

Type de détecteur	Volume [cm ³]	Résolutions [eV] à :		
		5.9 KeV	122 KeV	1333 KeV
Si(Li)	0.036	165	-	-
hp Ge	1.4	225	510	-
Ge(Li)	50	-	850	1800
NaI(Tl)	~800	360	1850	80'000

Les excellentes résolutions obtenues vont de plus simplifier grandement le dépouillement des spectres et alléger les programmes d'analyse des spectres puisqu'il n'y a plus besoin de routines sophistiquées permettant de corriger les surfaces des pics en tenant compte de la superposition de pics voisins. La bonne différenciation des pics a encore comme conséquence la simplification et la limitation des séparations chimiques, ce qui permettra une réelle analyse multiélémentaire à la fois qualitative et quantitative.

I-2-6 Description de l'appareillage utilisé

1- Irradiations : Deux types de réacteurs ont été utilisés.

- Pour les hauts flux : Réacteur "Diorit" de l'EIR à Würenlingen avec un flux de $5 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bien thermalisé ($\phi_{\text{n.thermiques}} / \phi_{\text{n.rapides}} \gg 1$). Depuis juillet 1977 "Diorit" étant mis hors service le réacteur "Saphir" de l'EIR dont le flux de 2 à $5 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ est moins bien thermalisé ($\phi_{\text{n.thermiques}} / \phi_{\text{n.rapides}} \approx 1$), a été utilisé.

- Pour les bas flux : Réacteur de l'Université de Genève avec un flux de $10^9 \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

2- Comptages :

Toutes les études préliminaires sur les paramètres de préconcentration ont été réalisées avec l'aide de traceurs radioactifs. Les comptages se sont faits au moyen d'un compteur à scintillations NaI(Tl) avec passeur d'échantillon automatique, Spectromètre Auto-Gamma, modèle 3002 de Packard.

Après activation les échantillons sont comptés sur deux types de détecteurs semi-conducteurs :

- Pour les X et γ de basses énergies : (3 KeV à 150 KeV)

Détecteur germanium intrinsèque hp Ge (LEPD) = low energy photon detector, surface 200 mm^2 , profondeur active 7 mm, couplé à un préamplificateur à contre réaction optique dont le FET = field effect transistor - transistor à effet de champ - est refroidi (SR-200) et un amplificateur SR-300 de Seforad.

- Les spectres γ (60 KeV à 2 MeV) ont été obtenus au moyen d'un détecteur Ge(Li) coaxial de 50 cm^3 (Seforad, efficacité de 8,6 %, couplé à un préamplificateur à FET refroidi (SR-100) et un amplificateur (Ortec 472).

Les pulses résultants sont codés dans un ADC SEIN = analogic digital converter - codeur analogique-digital, stockés et analysés au moyen d'un analyseur multicanaux de 4 K de capacité (Zoomax de SEIN).

Les résolutions d'un tel système sont de : 225 eV et 510 eV (FWHM) à 5.9 KeV (^{55}Fe - Mn k_{α}) et à 122 KeV (^{57}Co) pour le hp Ge. Pour le Ge(Li) 850 eV et 1800 eV (FWHM) à 122 KeV (^{57}Co) et 1330 KeV (^{60}Co) avec un rapport pic / fond Compton de l'ordre de 35 : 1.

I-2-7 Préparation des échantillons

Un des avantages de l'analyse par activation est que généralement aucun traitement préalable de l'échantillon n'est nécessaire, réduisant ainsi les risques de contamination chimique. Dans beaucoup de méthodes l'échantillon est simplement placé dans un "container" puis irradié et compté avec le "container" (INAA). Il est important dans ce cas que les éléments contenus dans les parois du "container" n'interfèrent pas avec l'échantillon.

La table I-3 donne les moyennes de concentration d'impuretés dans les "containers" les plus utilisés.

Tableau I-3

Concentration des éléments traces les plus importants dans le polyéthylène et le quartz (24,38)

	Concentration (ppb)									
	Zn	Fe	Sb	Co	Cr	Sc	Cs	Ag	Cu	Hf
PE	2.8	10^4	0.18	0.07	76	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0.1	6.6	0.5
Quartz	730	$2.8 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$	81	-	106	100	10^{-3}	-	600

L'analyse des traces dans les milieux biologiques pose de gros problèmes et une détermination purement instrumentale se révèle impossible (39) dans la plupart des cas. La présence en grande quantité d'éléments facilement activables : K , Na , Br , P ... rend les échantillons trop radioactifs ce qui sature l'électronique des chaînes de comptage (taux de comptage trop élevé) ou masque dans un important bruit de fond les autres éléments d'activités plus faibles. L'analyse des échantillons après décroissance de ces éléments majeurs ($t_{\text{déc.}} \approx 7$ jours) limiterait la méthode à la détection de radioisotopes de longues périodes ($T > 2$ jours).

Généralement pour l'analyse de milieux biologiques solides, l'échantillon est, après irradiation, dissout et les radioisotopes formés sont entraînés, puis séparés selon des schémas relativement compliqués afin d'éliminer les éléments majeurs fortement actifs (39 à 46). Les comptages sont ensuite effectués par groupe d'éléments. Une telle procédure présente des avantages qualitatifs puisque les réactifs non radioactifs ajoutés après l'irradiation ne peuvent pas contaminer les échantillons.

Cependant, les séparations prenant souvent beaucoup de temps, cette technique limite l'analyse aux éléments de relativement longues périodes ($T > 3$ h.). De plus le travail avec des échantillons fortement radioactifs pose des problèmes de radioprotection.

L'analyse de l'eau est peut-être le problème le plus complexe étant donné le très bas niveau de concentration des éléments dissous ($\sim 10^{-9} - 10^{-12} M$), aussi pour atteindre et dépasser les limites de détection faut-il irradier un grand volume (100 à 1000 ml.) ce qui engendre les difficultés suivantes :

- Radiolyse de l'eau. Les très fortes activités régnant dans le centre d'un réacteur nucléaire peuvent décomposer l'eau en gaz (H_2 , O_2 etc...) et créer des surpressions pouvant faire exploser le container.

- La température au coeur du réacteur dépasse souvent $100^\circ C$, ainsi les vapeurs d'eau peuvent également faire éclater le container. (Il est à remarquer que pour ces deux raisons il est interdit d'irradier des liquides dans beaucoup de réacteurs).

- Contamination pendant l'irradiation (25, 47). Le problème des contaminations pendant le stockage sera étudié plus loin). Durant l'irradiation l'exposition de l'échantillon à un haut flux de neutrons peut provoquer une désorption d'impuretés contenues dans les parois du container et passer en solution. Si l'eau n'a pas été suffisamment filtrée ou centrifugée, la détermination des particules réellement en solution sera faussée par la désorption d'éléments de la phase en suspension.

- Homogénéité du flux de neutrons (48) Lorsque le volume de l'échantillon dépasse quelques cm^3 , l'échantillon et l'étalon ne sont plus soumis au même flux de neutrons, ce qui peut

entraîner des variations supérieures à 10 % dans l'activité des composés irradiés.

Un moyen de surmonter tous ces inconvénients est de préconcentrer les éléments à étudier sur un petit volume avant l'irradiation. Certes le risque de contamination est grand mais il peut être réduit en appliquant les critères suivants :

- 1^o grandes précautions expérimentales ;
- 2^o simplifier la méthode en limitant les manipulations ;
- 3^o contrôle constant et comparaison de la qualité des supports de préconcentration employés ;
- 4^o préconcentration à partir de volumes d'eau importants (1 litre) afin de diminuer l'importance relative du "blanc" dû au support et aux réactifs éventuels.

Avec la préconcentration les problèmes de stockage, d'irradiation et de comptage sont en partie résolus, en effet :

- la contamination au travers de l'interface (container-support) pendant le stockage ou l'irradiation est peu probable, les éléments traces étant fixés sur le support solide .
- les problèmes de radiolyse de l'eau sont évités.
- Le choix du support permet de ne retenir que les éléments intéressants en éliminant ou raréfiant les éléments facilement activables ;
- après irradiation, l'échantillon peut être compté tout de suite, ce qui permet d'analyser les éléments de périodes relativement courtes ;
- l'analyse de plusieurs éléments peut se faire sur un même échantillon (pas nécessaire de compter individuellement

les différents groupes d'éléments séparés) d'où gain de temps;

- le faible volume des échantillons permet d'irradier simultanément un grand nombre d'échantillons et d'étalons.

En résumé le tableau I-4 donne les divers avantages et inconvénients de la postconcentration comparés à la préconcentration des éléments traces contenus dans une eau.

Tableau I-4

Comparaison postconcentration - préconcentration

Postconcentration :

Avantages	Inconvénients
- Pas de contamination chimique puisque séparation et concentration après irradiation.	- Difficultés d'irradier un liquide. - Limitation aux périodes relativement longues. - Contamination possible durant l'irradiation. - Inhomogénéité du flux. - Travail avec des solutions "chaudes". - Impossibilité d'irradier beaucoup d'échantillons en même temps.

Préconcentration :

Avantages	Inconvénients
- Limitation des contaminations pendant l'irradiation. - Possibilité d'analyser les courtes périodes. - Manipulations simples "froides". - Irradiation simultanée de beaucoup d'échantillons.	- Contaminations possibles avant l'irradiation (ajouts de réactifs). - Manque de reproductibilité des "blancs".

Conclusion

Cette première partie nous a permis d'exposer brièvement les différentes options possibles d'analyses multiélémentaires, au niveau des techniques, de l'appareillage et des principes d'échantillonnage.

Pour le but prioritaire que nous nous sommes fixé : l'analyse des éléments traces dans les eaux naturelles; le schéma d'analyse suivant a été retenu :

Irradiation au moyen de neutrons thermiques d'éléments préconcentrés sur un support solide de faible volume, puis comptage des radioisotopes formés au moyen de détecteurs semi-conducteurs. Les spectres obtenus seront dépouillés par ordinateur pour obtenir les résultats qualitatifs et quantitatifs.

Partie II

Etude de la préconcentration d'éléments traces sur divers supports

Dans cette 2^{ème} partie nous allons étudier les différentes méthodes de préconcentration employées et déterminer les conditions optimums de rétention sur les supports utilisés.

II-1 Etude bibliographique

Les méthodes de préconcentration se sont principalement développées pour la détermination des métaux traces dans les eaux naturelles et les liquides physiologiques. A cet effet plusieurs techniques de préconcentration ont été développées (49). (Remarque : l'analyse par activation et la fluorescence X étant deux techniques d'analyse élémentaire proches, les techniques de préconcentration décrites dans ce chapitre sont applicables aux deux méthodes).

1) Méthodes de précipitation ou de coprécipitation :

Les éléments sont isolés au moyen d'un coprécipitant d'avec les éléments gênants par précipitation avec un réactif organique ou inorganique. Le précipité est ensuite filtré, séché puis irradié.

Luke (50) propose des schémas de précipitation sélective ou non pour 69 éléments au moyen de carbamates, d'hydroxyde de cupferron et de phénylfluorone principalement. Pb , Cd , Cu , Ni , Fe et Cr contenus dans l'eau de mer sont coprécipités au moyen du cobalt pyrrolidine dithiocarbamate par Krishnamurty (51) qui obtient ainsi des facteurs de concentration allant de 40 à 400. Fujinaga et al. (52) analysent Al , V , Cu , Mo , Zn et U contenus dans l'eau en utilisant divers coprécipitants organiques

Différents oxydes minéraux sont également utilisés : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (53) pour coprécipiter depuis l'eau de mer le Zn , Mn , Pb (15) , Ru (54) , les lanthanides (55). Les oxalates de calcium sont utilisés comme coprécipitants pour concentrer Ba , Sr , et les terres rares (56, 57). Les résultats obtenus par Girardi et al. (58, 59) en étudiant la rétention de divers éléments sur des oxydes et par Chayla (60) sur les sulfures peuvent être utilisés comme moyen de préconcentration.

2) Méthodes chromatographiques :

La grande variété de substrats échangeur d'ions offre un large choix de possibilités pour la préconcentration. En jouant sur la nature des groupements fonctionnels les rétentions pourront être plus ou moins sélectives. Parmi les nombreuses utilisations des supports chromatographiques (sous forme de résine ou de papier filtre chargé de résine micropulvérisée) (61) résumons en les principales.

Plusieurs auteurs fixent les espèces chimiques sous forme de chloro (62) ou de cyano complexes sur des résines anioniques permettant ainsi l'analyse de Hg (63) Th , Hg , Zn , U , As , W (33, 65, 66) dans les eaux naturelles. Les résines cationiques sont également utilisées pour retenir : Rb , Cs (67) , Cu (68) , Rb , Cs , V (69) , Ca , Ba , Pb , U (19) Fe , Pb , Zn , Ca , Cd , Ba (70). Les résines chélatantes principalement avec groupements amino diacétate (Dowex A-1 ou Chélex-100) sont beaucoup utilisées pour l'analyse de traces dans les eaux. Leyden et al. déterminent ainsi Cr , Cu , Zn , Ni (71) dans l'eau de mer et Au , Bi , Co , Ni dans les roches. Holynska (20) au moyen du même support préconcentre Fe , Zn , Pb , Cu , Hg. Diverses résines chélatantes ont été synthétisées en modifiant les groupements

fonctionnels fixés sur des résines commercialisées. Dingman et al. (72) ont préparé une résine à base de polyamine - polyurée pour complexer sélectivement Cu , Ni , Zn et Co obtenant des facteurs de concentration de l'ordre de 1000. Des résines modifiées avec des groupements dithiocarbamates (73, 74) ont permis de doser Hg , Cu , Zn (33, 66) dans les eaux de rivière. Une résine anionique conventionnelle chargée en 2(3'sulfobenzoyl)-pyridine-2-pyridylhydrazone permet de fixer Fe , Co , Ni , Zn , Cd , Hg et Pd (75). Selon le même principe l'hydroxyquinoline est employée pour concentrer As, Co, Cu, Hg, Mn et Zn (64), Zn et Mg (76).

3) Evaporation - Lyophilisation - Calcination :

Les méthodes de concentration telles que l'évaporation la lyophilisation et la combustion de l'échantillon (77, 38, 78-79), permettent notamment d'éliminer l'eau afin d'éviter sa radiolyse. Des analyses d'eaux douces (80) et d'eaux de mer (79, 40, 41) ont ainsi été réalisées. Les méthodes d'évaporation et de calcination présentent le défaut de favoriser l'évaporation d'espèces volatiles (81, 32). Ces méthodes sont souvent utilisées après des processus d'extractions par solvants permettant d'extraire les traces métalliques chélatées au moyen d'hydroxyquinoline (83), de dithiocarbamate (84), de tri-n-octylphosphine (85), de dithizone (81) dans différents solvants : chloroforme, cyclohexane, benzène etc...

4) Méthodes diverses :

Des méthodes d'électrodéposition sur électrodes de platine (86) d'aluminium (37) et de graphite (88) ont permis de concentrer Ag , Hg. Enfin signalons la possibilité de préconcentrer par échange amalgamique (89), par échange ox-red (87) ou par physisorption sur charbon actif (90-91-92).

II-2 Limitations et choix des supports utilisés pour la NAA

Plusieurs critères nous imposent le choix d'un support solide de préconcentration :

- absence d'éléments constitutifs facilement activables;
- numéros atomiques, des éléments constituant le support, relativement petits, de manière à diminuer l'auto-absorption des rayonnements de faibles énergies;
- supports permettant d'éliminer les éléments majeurs : Cl , Br , Na , K , Br , P trop facilement activables;
- capacité de fixation importante pour pouvoir travailler à partir de volumes d'eau importants;
- supports "peu sélectifs" afin de retenir le maximum d'éléments et permettre une analyse panoramique;
- supports résistant aux conditions d'irradiation (température, haut flux de neutrons) et aux conditions du milieu chimique (pH);
- bonne pureté chimique et fiabilité du comportement chimique du support;
- possibilité de conditionner les supports sous forme de pastilles de faible volume, de manière à assurer une bonne géométrie de comptage.

Compte tenu des critères énoncés ci-dessus notre choix s'est fixé sur des résines échangeuses d'ions dont les groupements fonctionnels sont greffés sur un squelette de polystyrène, type de support très rarement utilisé comme agent de préconcentration en activation neutronique. Trois résines ont été utilisées :

- Résine anionique avec groupements ammonium quaternaires.
- Résine chélatante avec groupements aminodiacétate.
- Résine modifiée avec groupement cystéine.

II-3 Etudes des propriétés des supports employés

II-3-1 Résines anioniques

La première résine étudiée est une résine anionique fortement basique de type ammonium quaternaire (Amberlite IRA-400, granulométrie 14-52 mesh, "analytical grade" fournie par BDH). Les groupements actifs sont fixés sur un squelette de polystyrène ponté avec du divinylbenzène (taux de pontage = 8 %). La capacité théorique d'une telle résine est de 1.4 méq/ml de résine hydratée et de 3.8 méq/gr de résine sèche. Pratiquement seul 80 % de la capacité théorique est utilisable (93). Cette résine conserve ses propriétés dans un domaine de pH allant de 1 à 12.

II-3-1-1 Approche théorique

Afin d'établir la possibilité de fixation des complexes anioniques il est nécessaire de connaître la stabilité des différents complexes et, la nature des espèces anioniques existantes en fonction du milieu et du pH.

a - Cyanocomplexes (94)

La faculté qu'ont certains métaux à former des cyano- et hydroxocomplexes a été envisagée pour fixer ces éléments en milieu KCN. Le groupement CN^- étant basique, ($\text{pK}_{\text{ab}} = 9.3$) il faut tenir compte de sa stabilité en fonction du pH. Cette stabilité s'exprime au moyen de la relation suivante :

$$\alpha_{\text{CN(H)}} = \frac{|\text{CN}|_{\text{tot}}}{|\text{CN}^-|} \quad \Longrightarrow \quad |\text{CN}^-| = \frac{|\text{CN}|_{\text{tot}}}{\alpha_{\text{CN(H)}}} \quad (1)$$

$$\text{Or} \quad |\text{CN}|_{\text{tot}} = |\text{HCN}| + |\text{CN}^-| \quad (2)$$

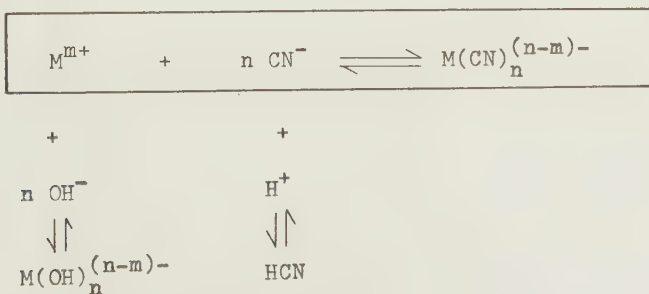
$$\text{et} \quad |\text{HCN}| = \frac{|\text{CN}^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{\alpha_{\text{CN(H)}} K_{\text{ab}}} \quad (3)$$

$$(2) + (3) \text{ dans } (1) \quad |\text{CN}^-| = \frac{|\text{CN}^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{\alpha_{\text{CN(H)}} K_{\text{ab}}} + \frac{|\text{CN}^-|}{\alpha_{\text{CN(H)}}}$$

$$\text{d'où} \quad \alpha_{\text{CN(H)}} = \frac{K_{\text{ab}} + |\text{H}_3\text{O}^+|}{K_{\text{ab}}} \quad (4)$$

$\alpha_{\text{CN(H)}}$ nous permet donc de connaître le degré de complexation de CN^- par H_3O^+

En plus de cette réaction de complexation des ions cyanure par les H_3O^+ , une autre réaction est susceptible de modifier l'équilibre entre les particules en présences : la formation d'hydroxocomplexes du cation à séparer.



Les constantes de stabilité globales sont définies par :

$$\beta_n^{OH} = \frac{|M(OH)_n^{(n-m)-}|}{|M^{m+}| |CN^-|^n}$$

$$\beta_n^{CN} = \frac{|M(CN)_n^{(n-m)-}|}{|M^{m+}| |CN^-|^n}$$

D'où l'on tire que les concentrations respectives des espèces sont données par :

$$|M(OH)_n^{(n-m)-}| = \beta_n^{OH} |M^{m+}| |OH^-|^n \quad (5)$$

$$|M(CN)_n^{(n-m)-}| = \beta_n^{CN} |M^{m+}| |CN^-|^n \quad (5')$$

Une inconnue reste à déterminer M^{m+} libre. On définit le rapport de la concentration totale du métal (quelque soit sa forme soluble) sur la concentration du métal libre (non complexé) :

$$\alpha_{M(OH,CN)} = \frac{|M|_{tot}}{|M^{m+}|} \quad (6)$$

$$\text{où : } |M|_{tot} = |M^{m+}| + |M(OH)^{(m-1)+}| + \dots + |M(OH)_n^{(n-m)-}| \\ + |M(CN)^{(m-1)+}| + \dots + |M(CN)_n^{(n-m)-}| \quad (7)$$

En remplaçant dans (7) $|M(OH)_n^{(n-m)-}|$ et $|M(CN)_n^{(n-m)-}|$ par leurs valeurs tirées de (5) et (5') on obtient :

$$|M|_{tot} = |M^{m+}| + \beta_1^{OH} |M^{m+}| |OH^-| + \dots + \beta_n^{OH} |M^{m+}| |OH^-|^n \\ + \beta_1^{CN} |M^{m+}| |CN^-| + \dots + \beta_n^{CN} |M^{m+}| |CN^-|^n$$

que l'on replace dans (6) pour obtenir :

$$\alpha_{M(OH,CN)} = 1 + \beta_1^{OH} |OH^-| + \dots + \beta_n^{OH} |OH^-|^n + \\ + \beta_1^{CN} |CN^-| + \dots + \beta_n^{CN} |CN^-|^n \quad (8)$$

Finalement la concentration des espèces chimiques en présence sera (en tenant compte des équations (1) (4) (5) (5') (6) et (3)) :

$$[M^{m+}] = \frac{[M]_{tot}}{\alpha_{M(OH,CN)}}$$

$$[M(OH)^{(m-1)+}] = \frac{[M]_{tot}}{\alpha_{M(OH,CN)}} \beta_1^{OH} [OH^-]$$

⋮

$$[M(OH)_n^{(n-m)-}] = \frac{[M]_{tot}}{\alpha_{M(OH,CN)}} \beta_n^{OH} [OH^-]^n$$

et

$$[M(CN)^{(m-1)+}] = \frac{[M]_{tot}}{\alpha_{M(OH,CN)}} \beta_1^{CN} \frac{[CN]_{tot} K_{ab}}{K_{ab} + [H_3O^+]}$$

⋮

$$[M(CN)_n^{(n-m)-}] = \frac{[M]_{tot}}{\alpha_{M(OH,CN)}} \beta_n^{CN} \left[\frac{[CN]_{tot} K_{ab}}{K_{ab} + [H_3O^+]} \right]^n$$

Les valeurs des constantes de stabilité des complexes étudiés sont donnés dans les tableaux II-1 et II-2.

Tableau II-1

Constantes de stabilité des complexes métalliques
avec les ions hydroxyde (selon Ringbom (94))

Ion	Forme ionique	$\log \beta_1^{\text{OH}}$	$\log \beta_2^{\text{OH}}$	$\log \beta_3^{\text{OH}}$	$\log \beta_4^{\text{OH}}$
Ag^+	0	2.3	3.6	4.8	-
Al^{3+}	2	-	-	-	33.3
Cd^{2+}	3	4.3	7.7	10.3	12.0
Co^{2+}	0.1	5.1	-	10.2	-
Hg^{2+}	0.5	10.1	21.7	-	-
Pb^{2+}	0.3	6.2	10.3	13.3	-
Zn^{2+}	0	4.4	-	14.4	15.5

Tableau II-2

Constantes de stabilité des complexes métalliques
avec les ions cyanure (selon Ringbom)

Ion	Force ionique	$\log \beta_1^{\text{CN}}$	$\log \beta_2^{\text{CN}}$	$\log \beta_3^{\text{CN}}$	$\log \beta_4^{\text{CN}}$
H^+	0.1	9.2	-	-	-
Ag^+	0-0.3	-	21.1	21.8	20.7
Au^+	Var.	-	38.3	-	-
Cd^{2+}	3	5.5	10.6	15.3	18.9
Cu^+	0	-	24.0	28.6	30.3
Hg^{2+}	0.1	18.0	34.7	38.5	41.5
Ni^{2+}	0.1	-	-	-	31.3
Pb^{2+}	1	-	-	-	10
Zn^{2+}	0.1	-	-	-	16.7

Résultats : Les tableaux et courbes suivants ont été établis avec l'aide de programmes mis au point sur un miniordinateur Wang-600.

Tableau II-3

Stabilité des ions CN^- en fonction du pH, exprimée en % de la concentration totale des cyanures $|\text{CN}|_{\text{tot}}$ (valable pour $10^{-6}\text{M} \leq |\text{CN}|_{\text{tot}} \leq 10^{-1}\text{M}$)

pH	$\log \alpha_{\text{CN(H)}}$	% de CN^- libres
0	9.2	$6.3 \cdot 10^{-8}$
2	7.2	$6.3 \cdot 10^{-6}$
4	5.2	$6.3 \cdot 10^{-4}$
6	3.2	$6.3 \cdot 10^{-2}$
7	2.2	$6.3 \cdot 10^{-1}$
8	1.2	6.3
9	0.41	38.9
10	$6.4 \cdot 10^{-2}$	86.3
11	$6.8 \cdot 10^{-3}$	98.4
12	$6.9 \cdot 10^{-4}$	99.8

La nature et la concentration relative des complexes prédominants de quelques éléments ont été calculées en fonction du pH et de la concentration des cyanures libres.

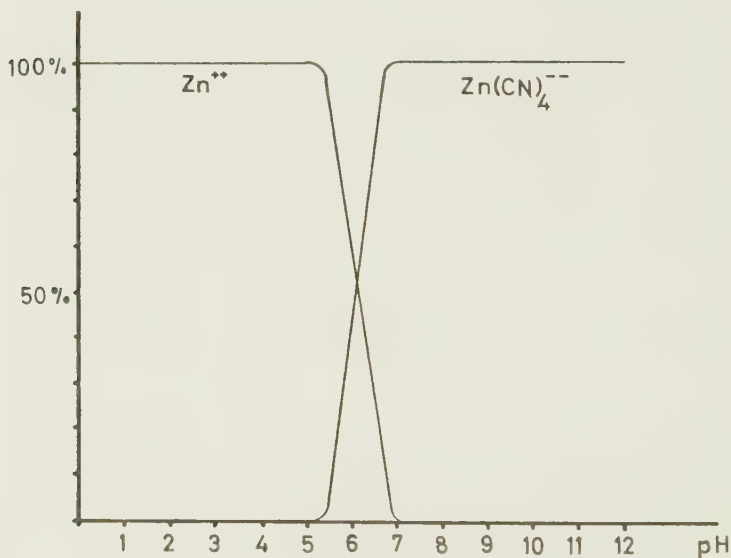
Le cas du zinc a été envisagé en détail pour optimiser la concentration de cyanure afin de complexer quantitativement les métaux sous forme anionique sans pour autant qu'il y ait un excès de complexant, ce qui augmenterait le risque de contamination lors de la préconcentration par les impuretés contenues dans KCN.

Les figures II-1 a), b), c) et d) résument les résultats obtenus en considérant des milieux de concentrations totales en cyanure $|\text{CN}|_{\text{tot}}$ respectivement de 10^{-1}M , 10^{-2}M , 10^{-3}M et 10^{-4}M .

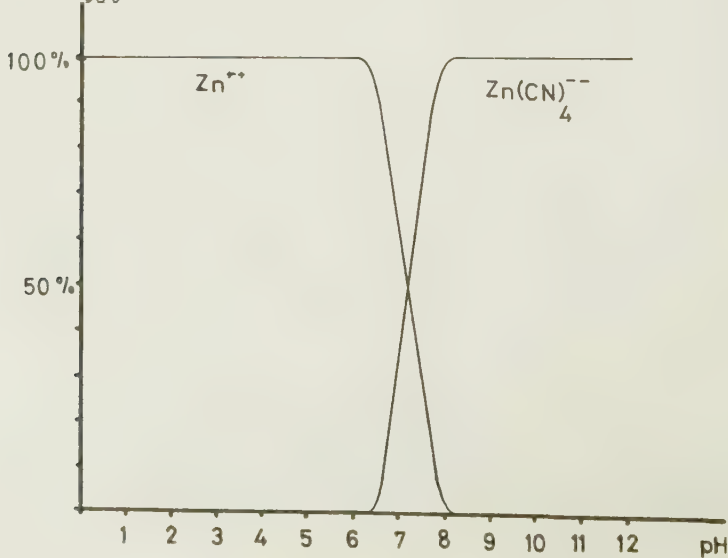
Figure II-1

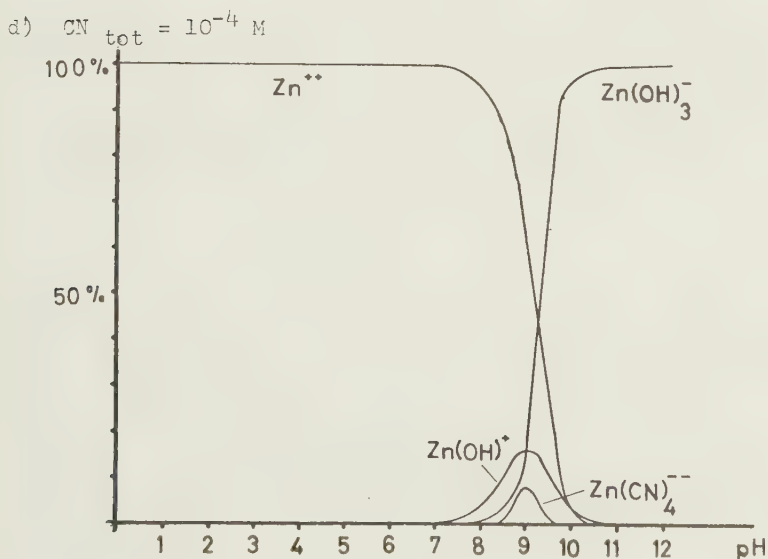
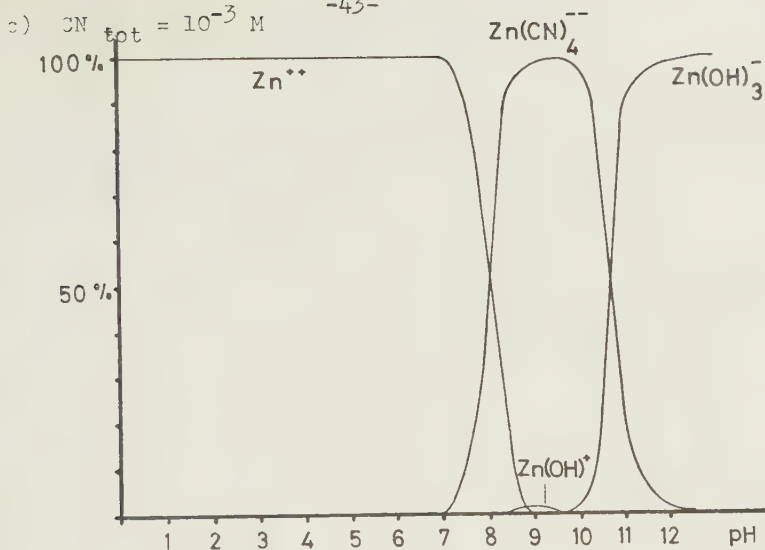
Concentration relative des différentes formes de Zn^{2+}
en fonction du pH et de la concentration du complexant

a) $|\text{CN}|_{\text{tot}} = 10^{-1} \text{ M}$



b) $|\text{CN}|_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ M}$

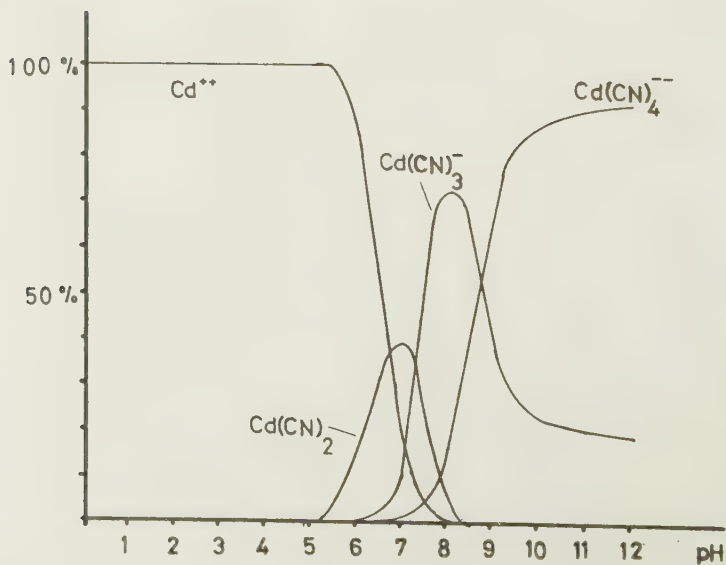
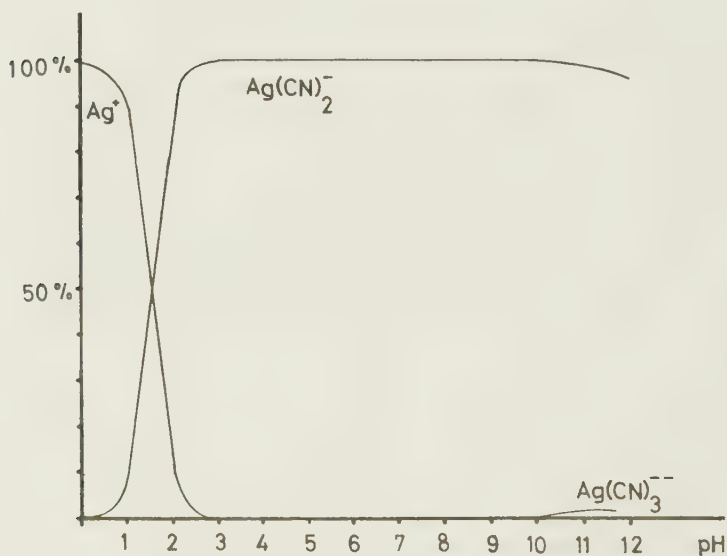


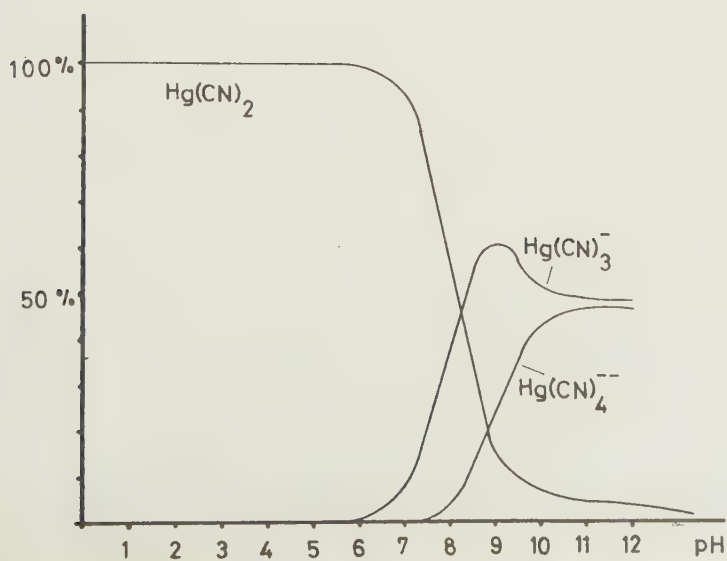
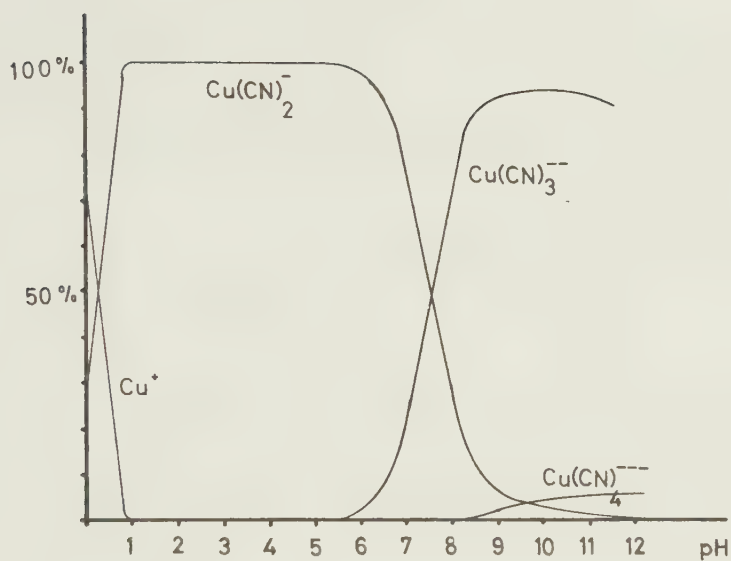


Les graphiques ci-dessus nous montrent que la concentration idéale en $[\text{CN}]_{\text{tot}}$ est de 10^{-3} M . Cette constatation se révèle également exacte pour tous les autres éléments étudiés. Dans les figures II-2 a), b), c) et d) portant sur l'étude des éléments suivants : Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^+ et Hg^{2+} , la concentration en $[\text{CN}]_{\text{tot}}$ a été fixée à 10^{-3} M .

Figure II-2

Concentrations relatives des différentes formes des éléments en fonction du pH. Milieu $[\text{CN}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$.





La plupart des métaux forment des hydroxydes (et des cyanures) très peu solubles. Il faut donc vérifier que, dans le domaine de concentration des éléments traces dans les eaux naturelles, les métaux ne précipitent pas. En effet, le milieu dans lequel les espèces anioniques cyanées dominent, correspond à un pH alcalin (pH : 9-10).

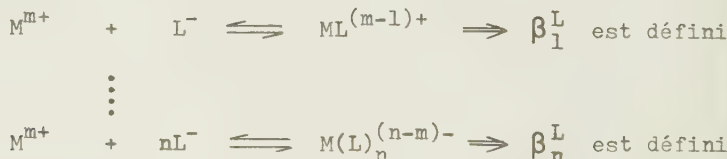
Calcul de la solubilité des métaux

Soit la réaction de précipitation :



On définit : $PS = |M^{m+}| |L^{-}|^m \Rightarrow |M^{m+}| = \frac{PS}{|L^{-}|^m}$ (1)

La réaction de précipitation est susceptible d'être modifiée par diverses réactions secondaires :



La solubilité S est représentée par la somme des concentrations des formes solubles du métal. Dans notre cas où L est successivement l'ion OH^{-} et CN^{-} :

$$S = |M^{m+}| + |M(OH)^{(m-1)+}| + \dots + |M(OH)_n^{(n-m)-}| + |M(CN)^{(m-1)+}| + \dots + |M(CN)_n^{(n-m)-}| = |M^{m+}| \alpha_{M(OH,CN)}$$

d'où $M^{m+} = \frac{S}{\alpha_{M(OH,CN)}}$

① devient :

pour $L = OH^-$

$$S = \frac{PS}{|OH^-|^m} \alpha_{M(OH,CN)}$$

pour $L = CN^-$

$$S = \frac{PS}{|CN^-|^m} \alpha_{M(OH,CN)}$$

Les résultats obtenus pour les éléments étudiés sont donnés dans le tableau II-4.

Tableau II-4

Solubilité de quelques hydroxydes et cyanures pour les pH 9 et 10

Eléments M^{m+}	pPS _{OH}	pPS _{CN}	pH	log $\alpha_{M(OH,CN)}$	n	$S_{M(OH)_n}$	$S_{M(CN)_n}$
Ag ⁺	7.7	15.9	9	14.3	1	soluble	
			10	15.0		soluble	
Cd ²⁺	13.8	8.0	9	5.5	2	soluble	
			10	6.8		soluble	
Cu ⁺	14.0	11.0	9	16.1	1	soluble	
			10	18.4		soluble	
Hg ²⁺	23.3	32.5	9	28.5	2	soluble	
			10	29.6		soluble	
Zn ²⁺	16.3	12.6	9	3.1	2	$5.7 \cdot 10^{-4}M$	$1.9 \cdot 10^{-3}M$
			10	4.4		$1.4 \cdot 10^{-4}M$	$9.3 \cdot 10^{-3}M$

A la vue des résultats théoriques obtenus la précipitation éventuelle des espèces à précontrer peut être négligée, en effet la solubilité des différents hydroxydes et cyanures est bien supérieure à la concentration des métaux traces dans les eaux naturelles.

Le problème de la coprécipitation possible des traces avec un élément majeur (par exemple Ca^{2+} précipitant sous forme de CaCO_3 dans l'eau de mer), sera envisagé plus loin lors de l'étude spécifique des milieux envisagés. Pour le cas des eaux douces naturelles, la concentration des éléments majeurs est insuffisante pour que le milieu complexant utilisé (pH allant jusqu'à 11) entraîne des précipitations.

Conclusion

L'étude théorique de la concentration relative des différentes formes chimiques de quelques éléments nous permet de fixer les conditions optimum de milieu complexant utilisées. Le pH de l'eau à analyser est ajusté à environ 9 avec NH_4OH , (en milieu plus acide une grande partie des cyanures ajoutés se trouveraient sous forme de HCN gazeux peu soluble dans l'eau). Ensuite le cyanure est ajouté pour assurer une concentration totale 10^{-3} M ($|\text{CN}^-|$ libre = $4 \cdot 10^{-4}$ M). Le pH final résultant de ces ajouts, est de l'ordre de 10, pH permettant une rétention maximum, de la plupart des éléments étudiés, sur la résine.

b - Chlorocomplexes

La formation de chlorocomplexes en milieu HCL (95) a été également envisagée pour permettre la fixation d'espèces chargées négativement sur une résine anionique. Une étude théorique analogue à celle des cyanures, en se basant sur les constantes de stabilité des chlorocomplexes (cf. Tableau II-5), a été effectuée.

Tableau II-5

Constantes de stabilité des complexes métalliques
avec les ions chlorure (selon Ringbom (94))

Ion	Force ionique	$\log \beta_1^{Cl}$	$\log \beta_2^{Cl}$	$\log \beta_3^{Cl}$	$\log \beta_4^{Cl}$
Ag^+	0.2	2.9	4.7	5.0	5.9
Ag^+	Var.	$\log Ag_2Cl / Ag ^2 Cl = 6.7$			
Au^{3+}	Var.	-	-	-	26
Cd^{2+}	0.1	1.6	2.1	1.5	0.9
Cu^+	0.67	-	-	5.3	-
Cu^{2+}	1	0.1	-0.5	-	-
Fe^{2+}	2	0.4	-	-	-
Fe^{3+}	1	0.6	0.7	-0.7	-
Hg^{2+}	0.5	6.7	13.2	14.1	15.1
In^{3+}	1	1.4		3.2	-
Mn^{2+}	0.7	0.6	0.8	0.4	-
Pb^{2+}	0.1	1.2	0.6	1.2	-
Sn^{2+}	3	1.15	1.7	1.7	-
Th^{4+}	4	0.1	-0.9	-1.4	-1.35
Tl^{3+}	0	8.1	13.6	15.8	18
UO_2^{2+}	1.2	1.6	-	-	-
Zn^{2+}	3	-0.2	-0.6	0.15	-

Il ressort de cette étude théorique qu'en milieu HCl 10^{-1} N (concentration maximum permettant de minimiser les blancs) seul le mercure, l'or et le thallium seraient fixés à plus de 90 %.

Conclusion

Une préconcentration par formation de chlorocomplexes se révèle donc peu performante pour une analyse multiélémentaire.

Cependant cette méthode peut être retenue si l'on désire séparer sélectivement le mercure. Par exemple lorsque pour des raisons techniques on ne dispose que d'un cristal scintillateur (NaI) dont la résolution est mauvaise.

II-3-1-2 Etude expérimentale

1 - Mode opératoire - Appareillage

Toutes les études préliminaires de préconcentration sont réalisées à l'aide des traceurs radioactifs suivants :

^{110m}Ag	(T = 253 j)
^{109}Cd	(T = 1.3 a)
^{60}Co	(T = 5.2 a)
$^{152-154}\text{Eu}$	(T = 12.4 a)
^{59}Fe	(T = 45 j)
^{203}Hg	(T = 47 j)
^{22}Na	(T = 2.6 a)
^{210}Pb	(T = 20 a)

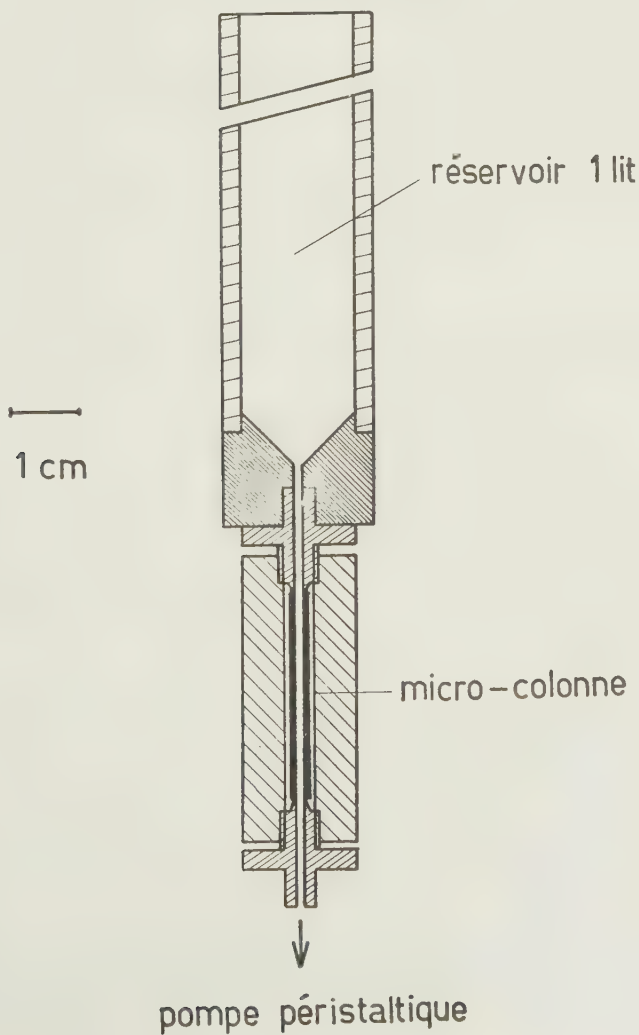
Le comportement du cuivre a été suivi par absorption atomique et celui de l'uranium par activation dans le réacteur de l'Université de Genève.

Les préconcentrations se font en recyclant en continu la solution à analyser à travers une micro-colonne de polyéthylène ($\varnothing = 3\text{mm}$, longueur = 30mm), contenant la résine (de 0.05 à 0.1 gr. suivant le type de résine) retenue par de la laine de verre ou de quartz. Une pompe péristaltique (Ismatec MP-13) permet de maintenir un débit constant. Pour cela l'appareillage représenté sur la figure II-3 a été conçu, permettant de recycler 10 solutions d'un volume allant jusqu'à 1 litre.

Lorsque nécessaire le traceur radioactif est ajouté à la solution à analyser. Après homogénéisation une prise de réfé-

Figure II-3

Schéma de l'appareillage : container et support de la micro-colonne



rence initiale est faite (A_0). La préconcentration est mise en route et des prélèvements successifs du surnageant nous permettent de suivre au cours du temps (A_t) et en fonction des divers paramètres étudiés, l'efficacité de la préconcentration, en comparant l'activité spécifique de chaque prélèvement A_t par rapport à l'activité spécifique initiale A_0 selon la relation :

$$\% \text{ de l'élément préconcentré} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} 100 \%$$

où C_0 = concentration initiale de l'élément

C_t = concentration au temps t

A_0 = activité spécifique de l'élément
au temps = 0

A_t = activité spécifique au temps t

2 - Etudes préliminaires

a- Débit de la pompe : Pour tous les supports employés un débit compris entre 3 ml / min et 10 ml / min est bien adapté. Dans ce domaine de débits le nombre de passages pour obtenir une rétention maximum des traces est le même. Dans toute notre étude un débit de 4 ml /min a été fixé.

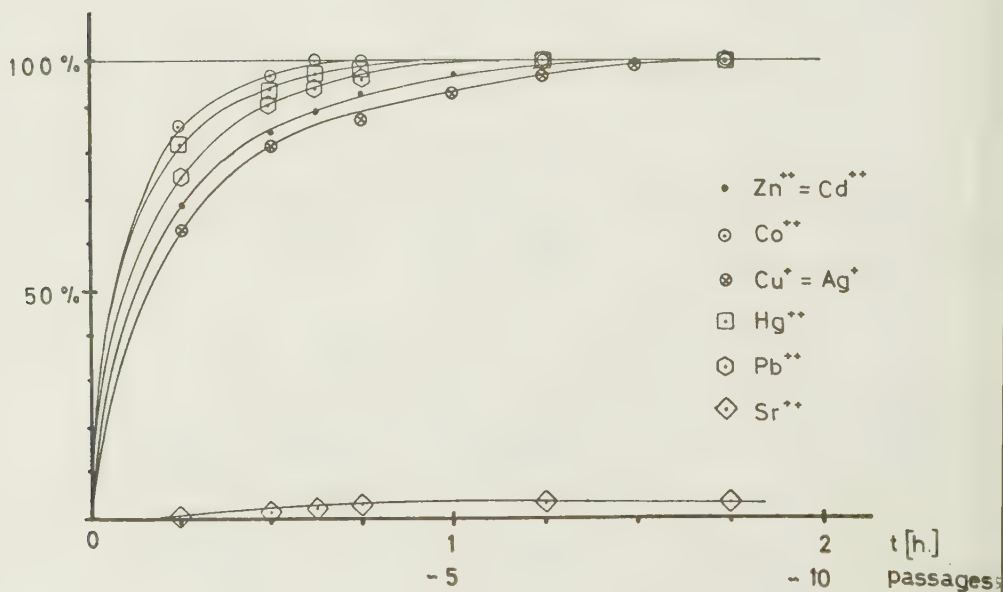
b- Adsorption des éléments traces sur les parois de l'appareillage pendant la préconcentration : Des études au moyen de traceurs radioactifs ont été entreprises afin de déterminer d'éventuelles adsorptions sur les parois de plexiglass du support de la colonne, du polyéthylène du réservoir et de la micro-colonne, de la laine de verre ou de quartz retenant la résine, ainsi que le long des tuyaux de silicone permettant de recycler la solution.

Comme prévu précédemment ce n'est qu'à partir de pH 9 que la rétention est maximum. Pour des pH inférieurs la stabilité des complexes anioniques ainsi que la concentration des cyanures libres sont trop faibles.

b- Cinétique de préconcentration en fonction de la nature de l'élément : Cette étude a porté sur des solutions de concentration en éléments de 1 ppm en milieu $|\text{CN}|_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ à pH 10 (ajusté avec NH_4OH).

Figure II-5

Cinétique de préconcentration en fonction de la nature de l'élément (1 ppm , $|\text{CN}|_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$, pH = 10)



Tous les éléments formant des complexes cyanés stables sont fixés quantitativement après 10 passages. Seul le Sr^{2+} , ne formant pas de complexes anioniques stables, n'est pas

retenu. Il est à remarquer que la cinétique est d'autant plus rapide que la valeur de $\alpha_{M(OH,CN)}$ est grande. Après un recyclage en continu de 48 heures (~ 230 passages) aucune désorption ne s'est produite.

c- Influence de la concentration en élément sur la cinétique et la quantitativité de la fixation : Pour des temps de recyclages supérieurs à 3 heures (~ 15 passages) la cinétique et le pourcentage de rétention sont les mêmes pour des quantités d'élément retenus inférieures aux 50 % de la capacité effective de la résine. La masse de résine est de 0.1 gr et sa capacité effective est de $2.7 \cdot 10^{-1}$ méq . Au delà de 50 % la cinétique est plus lente jusqu'à saturation des sites.

d- Influence du volume de la solution à préconcentrer : Dans un large domaine de concentrations, les différents volumes n'altèrent pas la quantitativité de la préconcentration. Des essais avec des volumes de 50 ml , 100 ml , 500 ml et 1000 ml portant sur plusieurs éléments ne montrent aucune différence à nombre de passages égal (15 passages).

e- Influence du milieu : La présence d'ions étrangers en solution pourrait modifier les équilibres entre les particules en présence. Des essais comparatifs entre l'eau distillée et une eau douce naturelle filtrée ont montré que les cinétiques n'étaient pas modifiées par la présence d'ions étrangers. Cependant pour des solutions dont la force ionique dépasse 0.1 les résultats deviennent peu reproductibles et des désorptions sont observées.

f- Concentration du complexant : Il est important de ne rajouter qu'un minimum de complexant afin de minimiser la valeur des blancs lors de l'analyse. Dans cet esprit nous avons effectué des séparations dans des milieux de concentration en cyanures différentes. Le tableau II-6 nous donne un résumé des résultats obtenus pour Hg^{2+} et Cd^{2+} .

Tableau II-6

Influence de la concentration en cyanures sur la préconcentration

Conditions : eau naturelle filtrée pH ajusté à 9

CN _{tot}	rendement de préconcentration	
	Hg^{2+}	Cd^{2+}
10^{-2} M	100 %	100 %
10^{-3} M	100 %	100 %
10^{-4} M	87 %	98 %
10^{-5} M	79 %	95 %

g- Décontamination en éléments interférants : Comme nous l'avons mentionné précédemment (c.f. p. 27) le sodium et le potassium sont des éléments interférant le plus en analyse par activation neutronique. Le comportement des métaux alcalins a été suivi au moyen du ^{22}Na . Le taux de décontamination τ_D a été défini par :

$$\tau_D = \frac{C_f}{C_0} 100 \% = \frac{A_f}{A_0} 100 \%$$

où : C_0 = concentration initiale en élément

C_f = concentration finale

A_0 = activité spécifique initiale

A_f = activité spécifique finale

Pour une eau douce naturelle la décontamination est de $98.5 \pm 1 \%$.
Pour l'eau de mer elle est de $99.5 \pm 0.4 \%$.

h- Répartition de l'élément préconcentré sur la résine : Une étude de la répartition des éléments fixés en fonction de la hauteur de la colonne a été faite en adsorbant du ^{65}Zn sur la résine, puis en impressionnant une plaque photographique, autogammagraphie, collée le long de la colonne. L'observation des différentes intensités de noircissement de la surface photo-sensible montre que l'adsorption est légèrement supérieure sur le premier tiers de la colonne, puis devient uniforme sur les 2/3 inférieurs.

Conclusion

Comme prévu dans l'approche théorique, les éléments formant des complexes anioniques stables avec les cyanures peuvent être fixés quantitativement sur une résine anionique dans un grand domaine de concentrations. De plus ce traitement conduit à une décontamination en éléments interférant de l'ordre de 99 %.

4 - Etude de la fixation des chlorocomplexes sur la résine IRA-400

L'expérience permet de mettre en évidence qu'en milieu $\text{HCL } 10^{-1} \text{ M}$ les éléments peuvent se classer en 3 catégories :

- Eléments dont la rétention est nulle : Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zn^{2+} .
- Eléments dont la rétention est non nulle mais dont la reproductibilité des résultats est mauvaise :
 Ag^{+} fixation de $35 \pm 4 \%$
 Cd^{2+} fixation de $17 \pm 9 \%$.

- Éléments dont la rétention est bonne ($\sim 90\%$) et dont les résultats sont reproductibles : Hg^{2+}

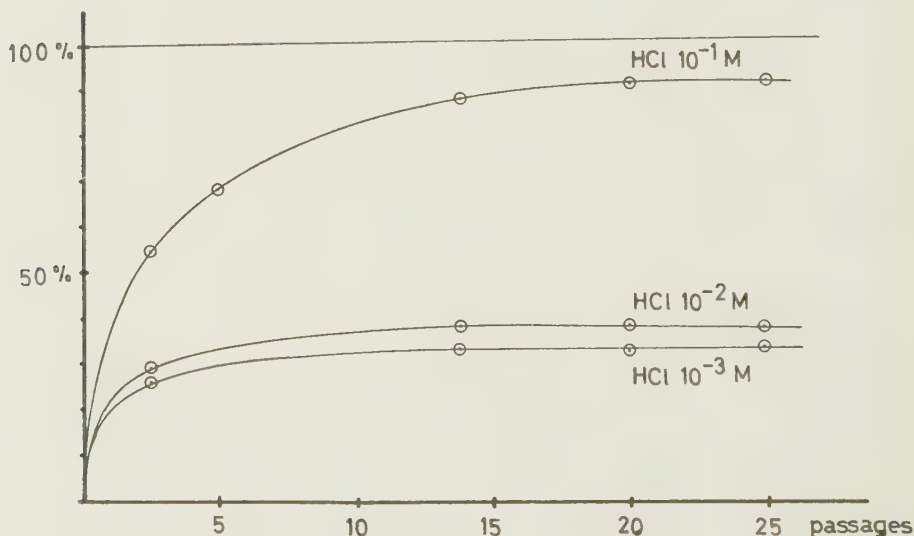
Seul le mercure a été retenu pour une étude plus détaillée de la cinétique de préconcentration en fonction du milieu (c.f. Figure II-6).

Figure II-6

Cinétique d'adsorption des chlorocomplexes de Hg^{2+}
en fonction de la concentration en HCL

Conditions : $|\text{Hg}^{2+}| = 1 \text{ ppm}$

milieu : HCL - eau naturelle filtrée.

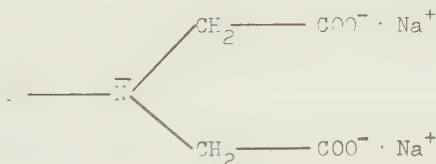


Conclusion

Comme prévu précédemment et parmi les éléments étudiés, le mercure est le seul élément qui en milieu $\text{HCL } 10^{-1} \text{ M}$ est fixé quasi quantitativement et cela de manière reproductible.

II-3-2 Résine chélatante

A cause de l'affinité pour les métaux bivalents (96, 97) une résine chélatante de type aminodiacétate a été utilisée comme agent de préconcentration (99, 71). La résine employée est de type acide faible (Dowex A-1 50-100 mesh de la Dow Chemical Company) ayant comme matrice un copolymère de polystyrène-divinylbenzène sur laquelle des groupements aminodiacétates sont greffés. Si l'on représente par R la matrice du copolymère la résine sous forme sodique peut se schématiser par :



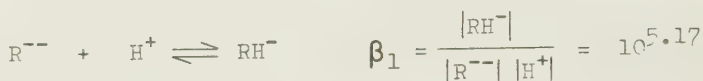
La capacité d'une telle résine est d'environ 4 méq. par gramme de résine sèche sous forme Na^+ .

II-3-2-1 Approche théorique

Afin de prévoir, dans une certaine mesure (car les particules ne sont pas en solution et le pH de la couche en contact avec la surface de la résine, n'est certainement pas le même que celui de l'ensemble de la solution), le comportement de la résine, nous avons déterminé théoriquement les formes possibles de la résine en fonction du pH, par analogie avec l'acide phénylaminodiacétique dont la structure est voisine des groupements fonctionnels de la résine. Une telle approche permet d'orienter le choix du milieu adéquat, pour favoriser la chélation et ainsi assurer une rétention sélective des métaux lourds.

Appelons R^{--} le groupement phénylaminodiacétate (98).

On définit :



ayant déterminé:

$$\alpha_{R(H)} = \frac{|R|_{tot}}{|R^{--}|} = 1 + \beta_1 |H^+| + \beta_2 |H^+|^2$$

La concentration respective des diverses formes sera :

$$|R^{--}| = \frac{|R|_{tot}}{\alpha_{R(H)}}$$

$$|RH^-| = \frac{|R|_{tot}}{\alpha_{R(H)}} \beta_1^H |H^+|$$

$$|RH_2| = \frac{|R|_{tot}}{\alpha_{R(H)}} \beta_2^H |H^+|^2$$

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure II-7..

Figure II-7

Forme de la résine Dowex A-1 en fonction du pH



A la vue de ces courbes nous pouvons dire que si il y y a fixation :

Entre pH 0 et pH 3 : On retient les espèces cationiques par échange ionique. Cependant la rétention doit être faible étant donné le milieu acide et la déplacement de l'équilibre en faveur du proton.

Entre pH 3 et pH 6 : Il y a compétition entre l'échange ionique et la complexation, qui est responsable notamment de la fixation des complexes neutres ou chargés négativement.

A partir de pH 6 : Les espèces cationiques n'existant généralement plus on a des chélations.

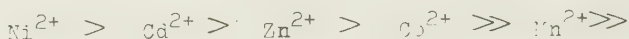
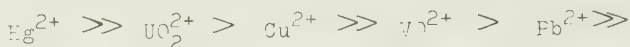
Un des argument qui a guidé notre choix dans l'utilisation de ce type de résine est la sélectivité qu'elle présente vis-à-vis de nombreux métaux lourds. Cet ordre d'affinité (97) est

le suivant en milieu nitrate 0.1 M :

Pour les cations trivalents :



Pour les cations bivalents :



Conclusion

Cette brève approche théorique nous montre que pour tirer parti de la sélectivité de la résine nous devons travailler à un pH supérieur à 6 pour éliminer au maximum les métaux alcalins et alcalino-terreux susceptibles d'interférer dans l'analyse. Cette résine devrait donc nous permettre de préconcentrer les métaux lourds d'une eau sans avoir à ajouter de réactifs, minimisant ainsi les risques de contaminations.

II-3-2-2 Etude expérimentale

Le comportement de la résine Dowex A-1 vis-à-vis de différents éléments a été mis en évidence expérimentalement. Dans toute notre étude la résine est sous forme H^+ de manière à éviter une désorption de métaux alcalins (Na^+), qui augmentant légèrement le pH, serait susceptible de poser des problèmes de précipitation. De plus la forme acide permet d'activer sans que l'activité de ^{24}Na soit trop importante.

Différents paramètres ont été étudiés :

a) Influence du pH

Le pourcentage de rétention des éléments suivants :

Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Eu^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} et Zn^{2+} en fonction du pH a été déterminé. Les résultats sont résumés dans les figures II-8 a) et b).

Figure II-8

Rendement de la fixation en fonction de la nature de l'élément et le pH

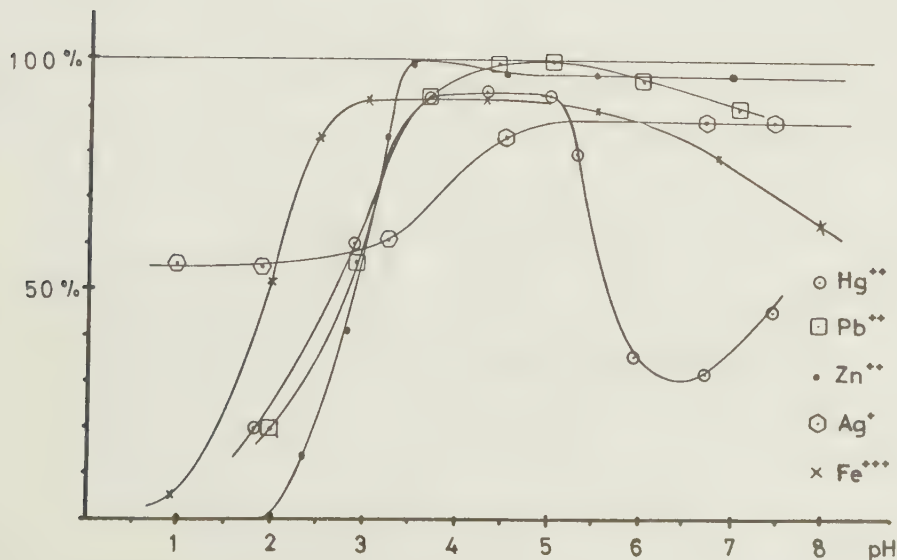
Conditions : masse de la résine : 0.1 gr

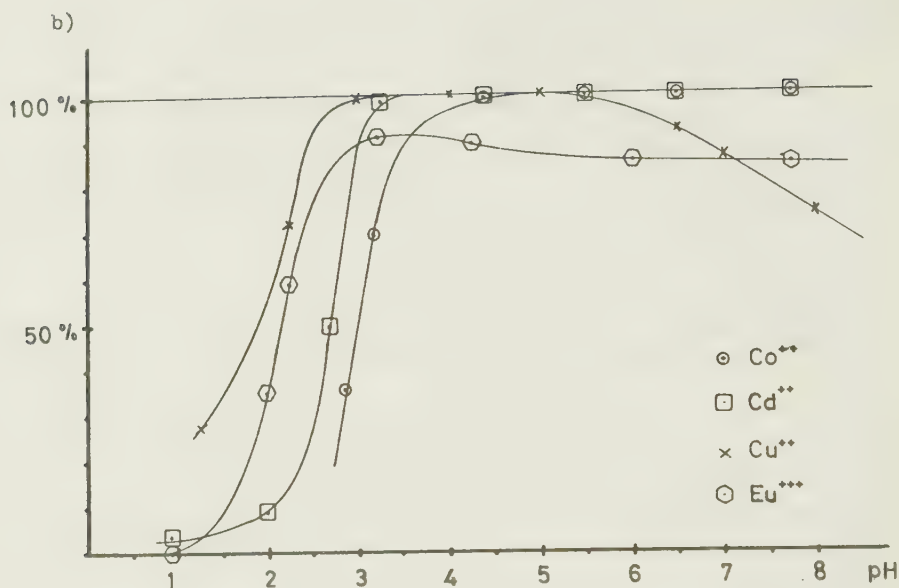
volume solution : 100 ml

passages : 40 passages en continu

$|\text{M}^{n+}| = 1 \text{ ppm}$

a)





Nous constatons qu'en milieu acide il y a compétition entre le métal et le proton. Le pH permettant une fixation maximum des éléments étudiés se situe vers 5 ce qui nécessite une légère acidification du milieu. Il est à souligner que lorsque la rétention n'est pas quantitative la reproductibilité des résultats pour un milieu donné, est bonne (c. f. tableau II-9).

b) Reproductibilité des résultats

Dans un domaine de pH allant de 3.5 à 7 la reproductibilité des résultats a été testée sur quelques éléments. Les résultats portant sur 5 expériences par élément et pH sont donnés dans le tableau II-9.

Tableau II-9

Test de reproductibilité sur l'adsorption de traces
à divers pH

Elément	% d'adsorption	
	pH = 4.1	pH = 6.5
Hg ²⁺	98.5 + 1.2 %	32.3 + 2.1 %
Pb ²⁺	97.5 + 1.5 %	94.3 + 1.7 %
Eu ³⁺	91.0 + 1.9 %	87.9 + 2.0 %

c) Cinétique de préconcentration

L'étude a porté sur les éléments : Hg²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ et Zn²⁺. La cinétique de fixation (c.f. figure II-9) est la même pour tous les éléments testés et indépendante du pH. Comparée à la rétention d'espèces négatives sur une résine anionique, cette cinétique est beaucoup plus lente. Ceci tendrait à confirmer que le mécanisme de fixation est de nature essentiellement covalent, mécanisme où les équilibres sont plus longs à s'établir.

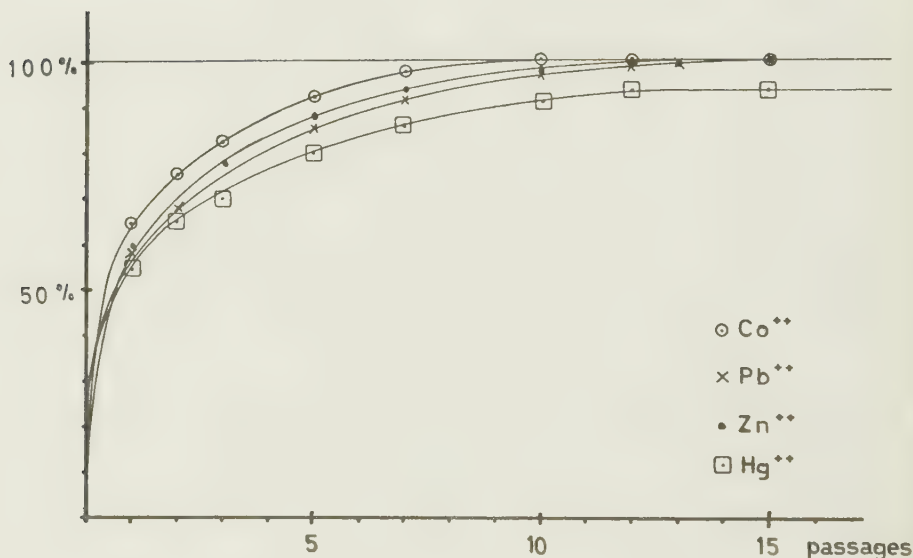
Figure II-9

Cinétique de préconcentration d'éléments traces sur une résine Dowex A-1

Conditions : volume solution : 100 ml

$[M^{n+}] = 1 \text{ ppm}$

pH = 4.1



d) Influence du milieu

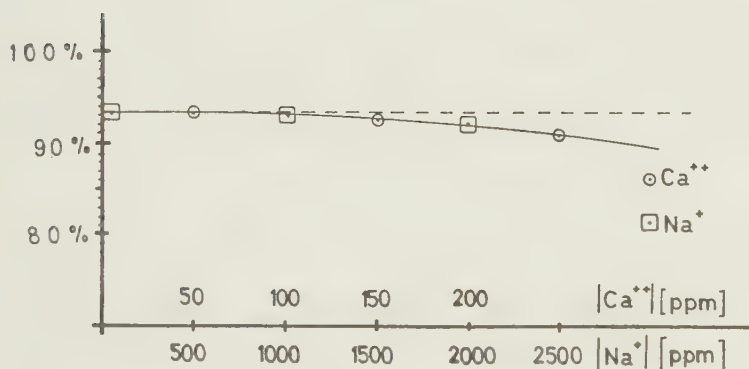
La résine Dowex A-1 présentant des propriétés d'échangeur cationique, la présence d'éléments majeurs tels que : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} en grandes quantités, peut provoquer une désorption d'éléments traces au profit d'éléments majeurs, ceci malgré l'affinité de la résine pour certains métaux. La figure II-10 met en évidence la sélectivité en considérant le cas du mercure dans différents milieux Na^+ et Ca^{2+} :

Figure II-10

Influence des métaux alcalins et alcalino-terreux
sur la quantitativité de la rétention du mercure

Conditions : $|\text{Hg}^{2+}| = 1 \text{ ppm}$

pH = 4.5



Pratiquement de fortes concentrations en Na^+ et Ca^{2+} n'altèrent pas la fixation du mercure. Des résultats analogues ont été obtenus par Holyska (20) pour d'autres éléments.

Des cinétiques de rétention ont également été faites en milieu eau naturelle douce. Les cinétiques et le pourcentage de fixation reste le même. Seul l'argent voit son pourcentage d'adsorption passer de 85 % à 93 % (à pH = 4.5). Ce phénomène a été décrit par Rosset (96, 97) comme suit : Les sites de la résine chargés négativement sont saturés par divers cations ce qui permet la pénétration dans la résine d'espèces anioniques qui ne sont plus repoussées par répulsion électrostatique et ainsi se fixer par chélation.

e) Décontamination en métaux alcalins

La grande affinité de la résine pour les métaux trivalents et bivalents conduit à une bonne décontamination en métaux alcalins. Les résultats expérimentaux pour une eau douce et une eau de mer sont donnés sur le tableau II-10.

Tableau II-10

Décontamination en sodium

Condition : pH 5 - 6

eau douce	$99 \pm 0.5 \%$
eau de mer	$99.3 \pm 0.6 \%$

f) Répartition des éléments adsorbés sur la résine

Des autogammagraphies ont été faites à partir de résine saturées en ^{65}Zn . L'analyse visuelle révèle que la concentration de l'élément décroît linéairement avec l'épaisseur de la résine.

Conclusion

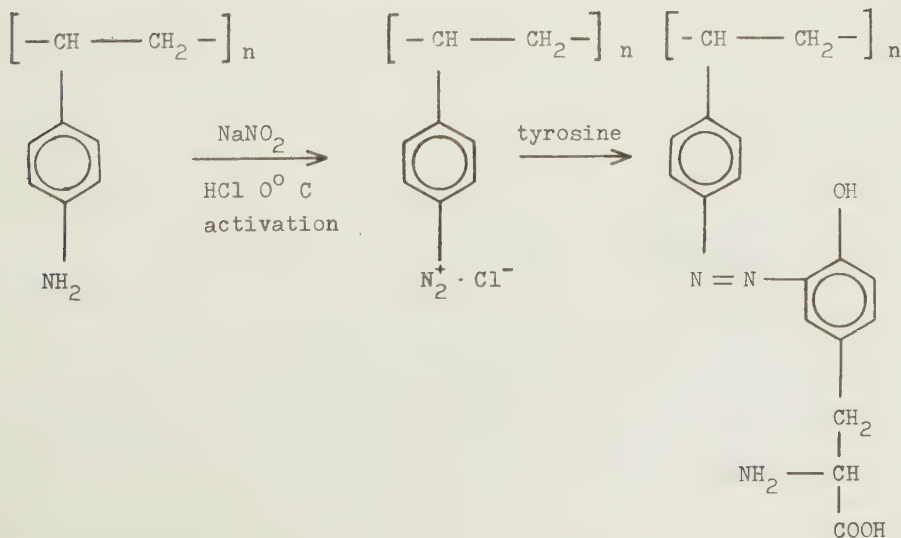
Confirmant l'étude théorique, la résine chélatante Dowex A-1 est un support permettant la fixation des métaux lourds et l'élimination des principaux éléments majeurs. De plus cette résine peut être utilisée sans adjonction de réactifs limitant ainsi les risques de contaminations.

II-3-3 Résine avec groupement fonctionnel cystéine

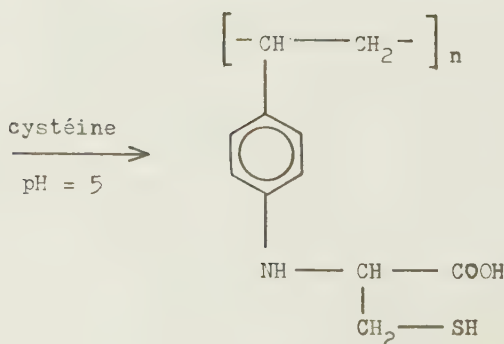
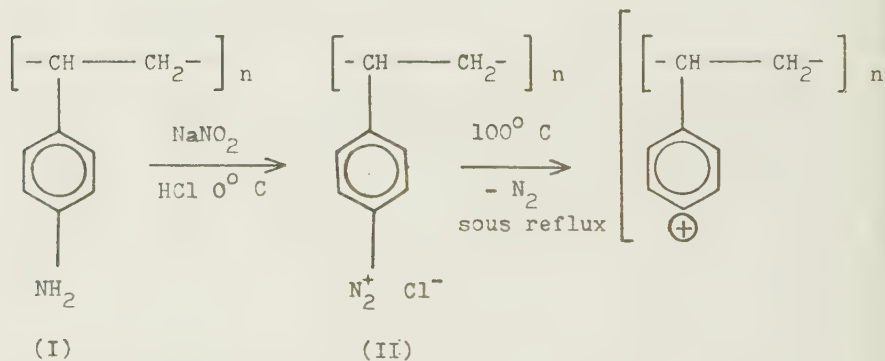
II-3-3-1 Mode de synthèse

L'emploi, par le biochimiste (99), de résines permettant d'immobiliser des enzymes par l'intermédiaire de certains acides aminés constituant la chaîne protéique, nous a incité à étudier la fixation d'acide aminé sur un polymère créant de nouveaux sites actifs. Un des support communément employé est le poly-p-aminostyrène dont l'activation chimique conduit à des dérivés réagissant facilement avec la fonction amine de l'acide aminé.

Parmi les différentes réactions possibles (99, 100) nous avons retenu celle conduisant à la formation d'un diazonium, intermédiaire qui réagit préférentiellement avec des amines aromatiques. La fixation de la tyrosine, par exemple, selon le schéma ci-dessous est très bonne.



La tyrosine ne présentant pas de propriétés d'échanges ioniques ou de chélation très intéressantes, notre choix s'est porté sur la cystéine. Bien que non aromatique la fixation de la cystéine sur le diazonium a été mise en évidence, mais la liaison triazide résultante est très labile et s'hydrolyse rapidement. Afin de synthétiser une résine dont les propriétés chimiques soient stables le mécanisme réactionnel suivant est proposé :



Pratique

a) Réactifs : La résine utilisée est une Zerolit MIP (type standard de Permutit Company Limited) de type anionique (base faible) composé d'un copolymère polystyrène-divinylbenzène sur lequel sont fixés un mélange de groupements amines primaires et secondaires. La capacité est de 5.8 méq par gramme de résine sèche, sa granulométrie est de 14 - 52 mesh. Le taux de pontage n'est pas spécifié. Cette résine est employée sous forme Cl^- .

b) Préparation :

- 10 gr de résine sèche (58 méq) dans 58 ml de NaNO_2 1 M (58 mmoles) refroidis à 0°C sur bain de glace.
- Ajout de 80 ml d' HCl 1M (80 mmoles).
- Laisser sous agitation pendant 3 h à 0°C .
- Ajout d'une solution contenant 7 gr de cystéine (58 mmoles) dans 80 ml de NH_4OH 1 M (80 mmoles).
- Ajuster le pH vers 4-5 et laisser réchauffer à température ambiante.
- Chauffer à 100°C pendant 12 heures, sous reflux et avec agitation.
- Laisser refroidir, filtrer et rincer la résine avec HNO_3 10^{-3} M puis avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre.
- Séchage à l'étuve à 60°C .

Discussion :

La diazotation d'une amine primaire par l'acide nitreux est une réaction souvent décrite (101).

Le remplacement du groupement diazonium par la cystéine doit passer selon toute vraisemblance, par un intermédiaire cationique. Il existe trois raisons à cela :

- L'expérience montre que la réaction est très lente et ne se produit qu'après chauffage à plus de 90°C pendant plusieurs heures. Ceci tend à montrer que la réaction passe par un intermédiaire difficile à former et énergétiquement instable : le cation benzonium.

- L'analyse élémentaire (voir tableau II-12 p. 74) montre que le pourcentage d'azote augmente d'un facteur 1.5 entre le produit initial et le diazonium, puis retombe sur une valeur proche du corps de départ après fixation de la cystéine (produit final). Il y a donc élimination d'azote entre les étapes II et III, ce départ ne peut s'expliquer sans le passage par l'intermédiaire cationique.

- Une attaque nucléophile sur le diazonium avec départ de Cl^- ($\text{S}_{\text{N}}2$) impliquerait la formation d'un triazide ($-\text{N}=\text{N}-\text{N}-$) or l'analyse élémentaire ne révèle pas une augmentation importante de la quantité d'azote entre le produit initial et final.

Lors de l'attaque nucléophile du cation il peut y avoir compétition entre la fixation de la cystéine et le groupement hydroxyl suivant le pH du milieu réactionnel. Un compromis est choisi en travaillant en milieu légèrement acide (pH 4-5) afin d'avoir une bonne disponibilité de la paire d'électrons de l'azote du groupement amine de la cystéine et en même temps une concentration d'ions hydroxyles raisonnable.

Une autre réaction parasite peut donner naissance à un troisième composé : c'est l'attaque nucléophile du soufre de l'acide aminé conduisant à la fixation de la cystéine par un pont sulfure. Cependant le soufre étant moins électronégatif que l'azote cette attaque est moins probable.

II-3-3-2 Mise en évidence de la réaction

Dans un premier temps, les modifications de coloration de la résine, pour des conditions expérimentales fixées (pH, température, durée de la réaction et concentration des produits), nous ont permis de mettre en évidence une réaction. Une simulation de la réaction avec de l'acide p-sulfanilique conduit aux mêmes colorations (c.f. tableau II-11).

Tableau II-11

Coloration des produits aux différentes étapes de la réaction

	Résine	ac. p-sulfanilique
initial	brun-orange	blanc-gris
sel de diazo.	brun-clair	blanc
final	brun foncé	brun-rouge foncé

A la suite de ces observations, une étude du comportement de la résine vis-à-vis des métaux a montré une grande affinité de celle-ci pour le mercure, résultat que l'on pouvait escompter avec des groupements cystéine (voir tableau II-12 p. 74) et un comportement très différent avant et après traitement.

Les premières approches confirmant nos attentes, une analyse élémentaire des produits des différentes étapes de la synthèse a été réalisée afin de confirmer le schéma réactionnel et de mettre en évidence la fixation de la cystéine. Les analyses effectuées par le Dr. Eder du laboratoire de micro chimie de l'Université de Genève sont données dans le tableau II-12.

Tableau II-12

Analyse élémentaire de la résine aux différentes étapes de la réaction

	%C	%N	%H	%Cl	%S
Résine non traitée (I)	64.1	7.6	8.5	7.8	-
Intermédiaire diazo. (II)	63.0	12.8	7.8	8.0	-
Résine finale (III)	66.9	9.4	7.7	-	1.4

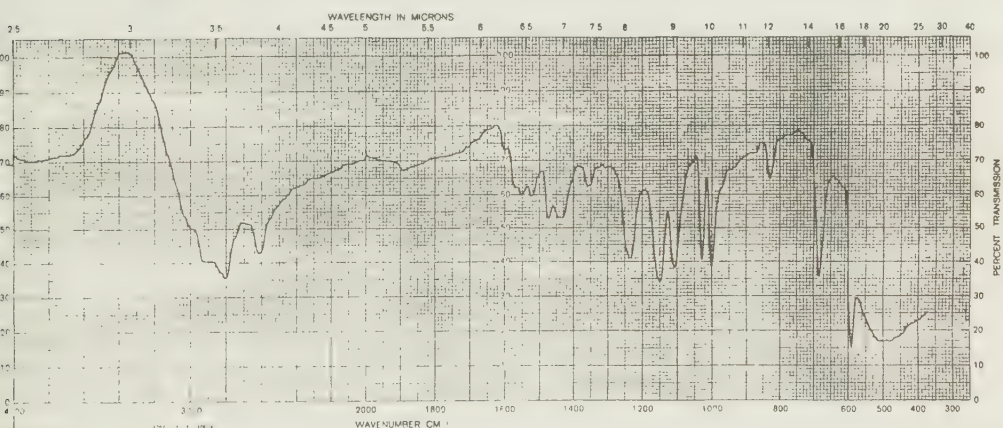
La comparaison des résultats obtenus avec la composition théorique est très difficile car les spécifications de la résine sont mal définies : taux de pontage inconnu, nature et quantité exacte des groupements indéfinis, nature des substituants des amines secondaires mal connue. Comme décrit précédemment il y a compétition entre l'attaque nucléophile entre la cystéine et le groupement hydroxyle ce qui explique le résultat de l'analyse révélant que seul 16 % des sites contiennent du soufre les sites restants sont des phénols résultant de l'attaque des ions hydroxyles ou des amines secondaires et tertiaires n'ayant pas réagi.

Pour compléter cette brève étude et mettre en évidence la nature des groupements greffés sur la résine, des spectres infra-rouges ont été enregistrés. Des essais ont été réalisés sur la résine finement broyée et pastillée dans du KBr mais la présence d'eau résiduelle a rendu l'interprétation des spectres difficile. Des spectres de résine pulvérisée et dispersée dans du nujol ont par contre donné de meilleurs résultats.

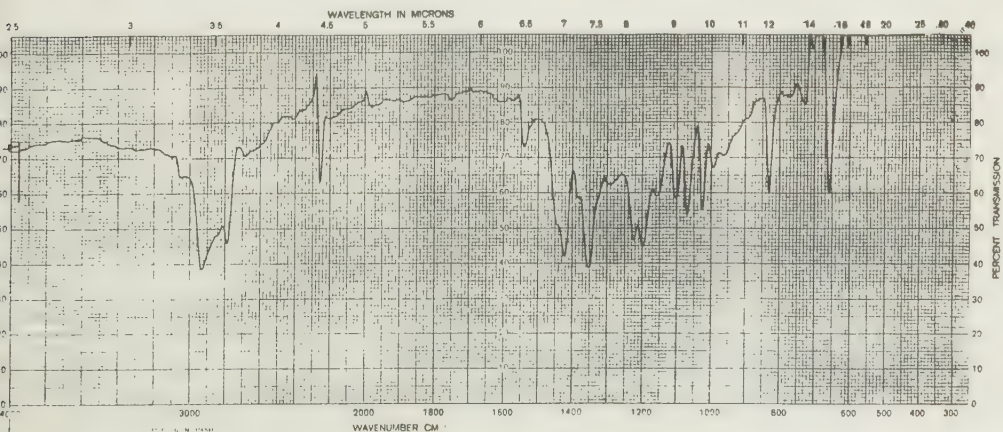
Parmi les pics du composé de départ (I) notons la présence du groupements ammonium quaternaire (2800 cm^{-1}) de sels

d'amines (1575 cm^{-1}) et d'amines aromatiques (1360 cm^{-1}) confirmant la présence d'un mélange de groupements fonctionnels, qui aura pour conséquence d'altérer le rendement de fixation de la cystéine (plus le degré de substitution de l'amine est élevé plus l'intermédiaire diazonium est difficile à former). Remarquons encore le pic à 840 cm^{-1} indiquant une substitution en para du noyau benzénique.

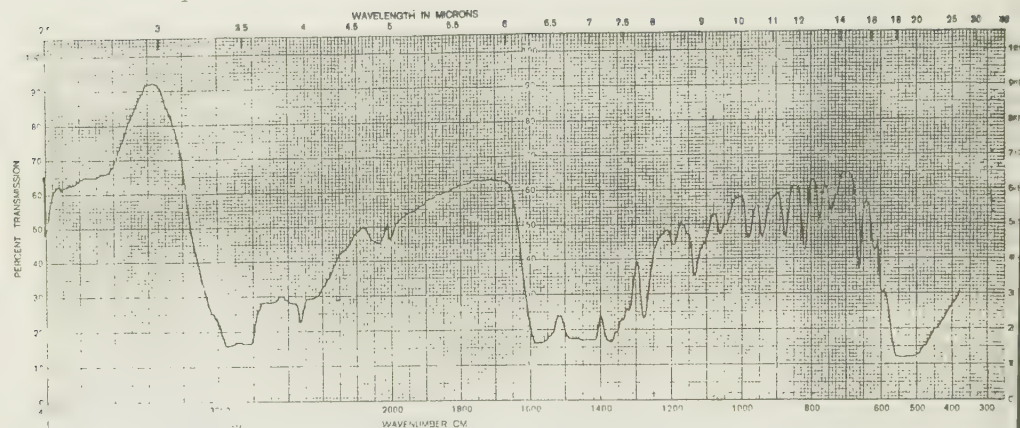
Composé I



Composé II



Composé III



Sur le spectre du composé intermédiaire (II), la formation du cation diazonium est incontestable avec l'apparition d'un pic de forte intensité à 2260 cm^{-1} (vibration de valence).

Pour le produit final (III) la fixation de la cystéine est confirmée par l'absorption à 2560 cm^{-1} du groupement -S-H ainsi que l'apparition à 1590 cm^{-1} du pic du carbonyle de l'acide aminé.

Mis à part les différences décrites ci-dessus la comparaison des trois spectres montre des variations qui peuvent avoir deux origines :

- L'environnement chimique des groupes étant perturbé la fréquence des vibrations et leur intensité est modifiée,

- pour mettre en évidence les pics intéressants, la concentration de la résine en suspension dans le nujol a dû être adaptée de cas en cas. Or pour les polymères le degré d'association entre les groupements varie avec la dilution ce qui induit des variations de l'intensité des pics d'absorption.

II-3-3-3 Etude expérimentale des propriétés de la résine avec groupe-cystéine

a) Capacité de la résine

Les essais préliminaires ayant montré une grande affinité de la résine vis-à-vis du mercure, la capacité de la résine a été déterminée en utilisant cet élément. La figure II-11 montre le pourcentage de rétention de la masse absolue d'élément présente dans la solution.

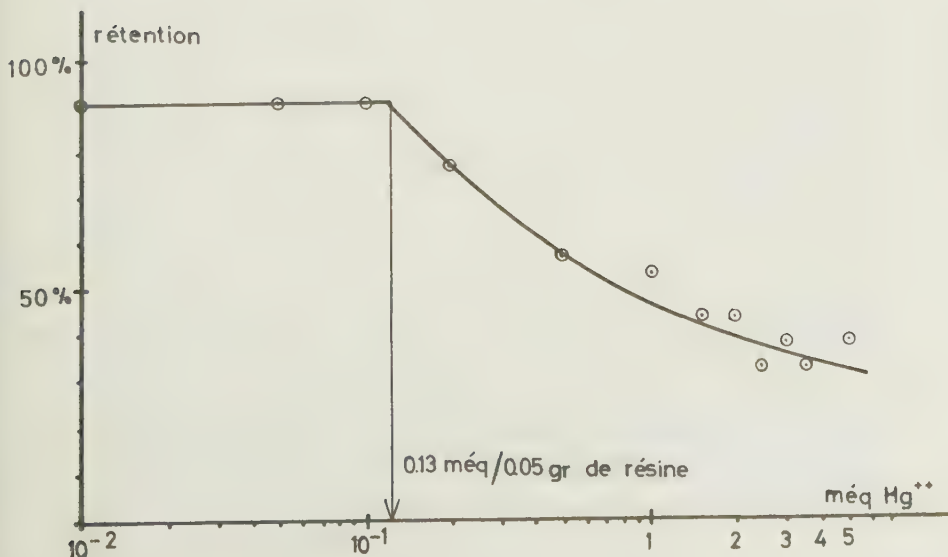
La capacité est de 2.6 méq/gr ce qui représente 45 % de modification par rapport à la résine de départ (5.6 méq/gr). Parmi les groupements modifiés seuls 16 % contiennent du soufre (cf. analyse qualitative).

Figure II-11

Détermination de la capacité de la résine

Conditions : masse résine = 0.05 gr

pH = 4



L'analyse élémentaire et la détermination de la capacité de la résine nous permettent de faire un bilan des transformations structurales de la résine.

	Résine I	Résine III	Bilan
capacité	(théorique)	(pratique)	(cf. remarque)
	5.6 méq/gr	2.6 méq/gr	45 % de la capacité initiale
N	5.4 matg/gr	6.7 matg/gr	Augmentation due probablement à la modification du rapport pondéral
Cl	2.2 matg/gr	-	Dans (I) seuls 40 % des sites sont sous forme Cl^- (= capacité effective ? cf. remarque)
S	-	0.42 matg/gr	16 % de groupements cystéine par rapport aux groupes modifiés

Remarque : Ne disposant pas de traceur adéquat (^{36}Cl par ex.) la capacité effective de la résine (I) n'a pas été testée, et tout porte à croire que cette capacité est beaucoup plus faible. En effet seuls 40 % de Cl se trouvent présents alors que la résine avait été saturée en cet élément.

En résumé la résine synthétisée contient parmi ses sites actifs 16 % de groupes cystéine et les 84 % restants étant des amines secondaires ou tertiaires n'ayant pas réagi ou des phénols provenant de l'attaque de l'ion hydroxyle sur l'intermédiaire cationique. Comme nous avons un mélange de sites actifs l'étude théorique du comportement de la résine en tenant compte des constantes de stabilité des complexes cystéine-métal et des constantes

acide-base de l'acide aminé n'a pas grand sens. Seule une comparaison qualitative nous permettra un essai d'explication de la rétention des métaux.

b) Fixation de quelques métaux en fonction du pH

Les tests ont porté sur les éléments suivants : Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} et sont résumés sur la figure II-12.

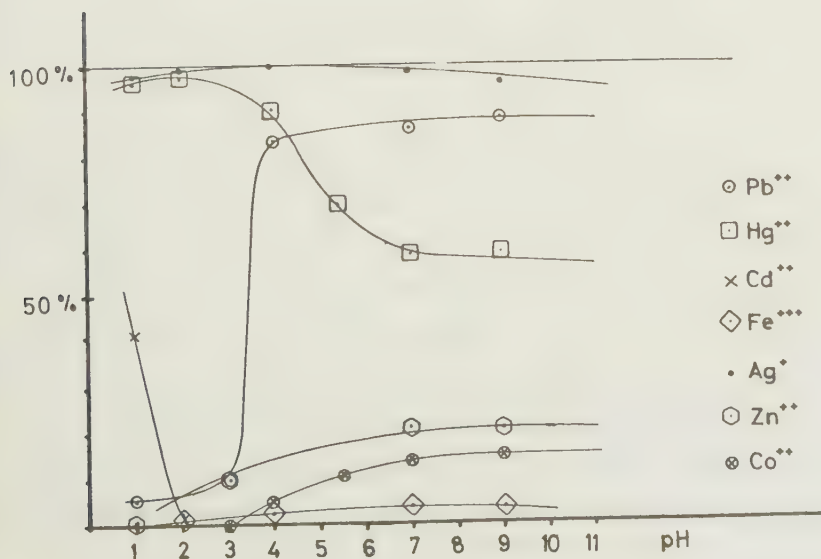
Figure II-12

Pourcentage d'adsorption de traces d'éléments en fonction du pH

Conditions : volume solution = 100 ml

nombre de recyclages = 50

$|\text{M}^{n+}| = 1 \text{ ppm}$



Discussion :

La comparaison entre les valeurs des constantes de stabilité des complexes cystéine-métal et du produit de solubilité des différents sulfures (cf. tableau II-12) nous permet d'envisager plusieurs mécanismes de fixation.

Tableau II-12

Constantes de stabilité β_n des complexes cystéine-métal et produits de solubilité des sulfures des métaux considérés (selon Ringbom (94))

Métal	$\log \beta_n$	pPS
Ag	-	(AgS) 49.2
Pb	(β_1) 12.3	(PbS) 12.3
Hg	(β_2) 44	(HgS) 51.8
Cd	-	(CdS) 26.1
Zn	9.9 - 18.7	(ZnS) 23.8
Co	9.1 - 16.4	(CoS) 24.7

En milieu acide il doit y avoir chélation et plus le pH augmente plus les groupements S-H et carbonyles perdent leurs protons favorisant la fixation du métal par échange ionique ou "précipitation en surface" (pour le groupement sulfure). Pour certains éléments l'augmentation du pH entraîne une compétition entre la formation de pseudo sulfures et d'hydroxyde, déterminant ainsi une baisse de rendement de la fixation. De plus des groupes aminés n'ayant pas réagi peuvent se comporter comme échangeurs anioniques (bases faibles) et fixer certains complexes anioniques.

c) Cinétique d'adsorption de quelques métaux

La suite de l'étude a porté sur la cinétique de fixation afin de mettre en évidence, (outre le nombre de passages optimum pour une rétention maximum et d'éventuelles désorptions dues à une instabilité chimique de la résine), la nature de la fixation : chélation (équilibre long à établir) ou échange ionique (équilibre plus rapidement atteint).

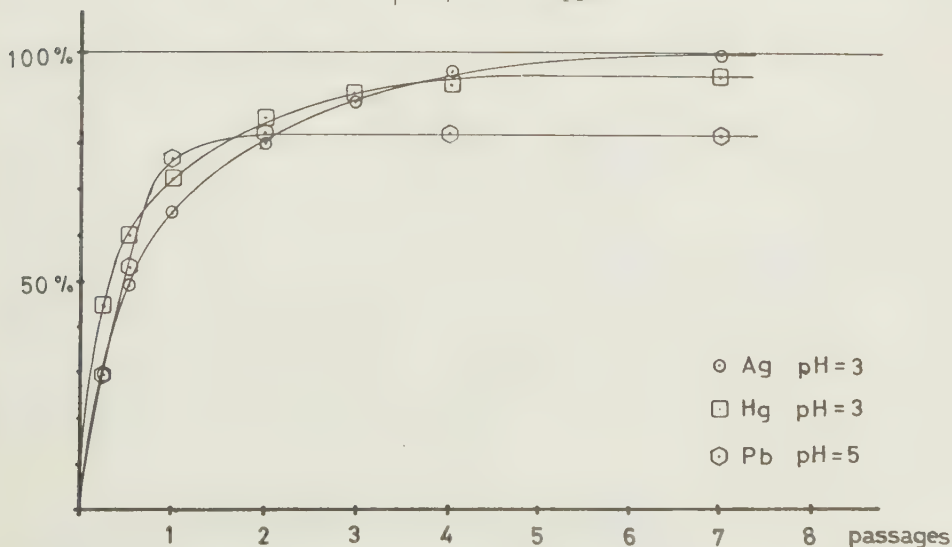
Figure II-13

Cinétique de préconcentration de quelques éléments sur la résine

Conditions : volume solution = 100 ml

débit = 250 ml/h

$[M^{n+}] = 1 \text{ ppm}$



Ce graphe montre que la cinétique est très rapide

(~ 60 % de fixation après le premier passage) quelque soit le pH. Cela tendrait à prouver que les mécanismes de rétention seraient de nature ionique.

L'adsorption maximum est atteinte après 10 passages pour tous les éléments et aucune désorption n'a pu être constatée. La résine est, de plus très stable, car utilisée 6 mois après synthèse elle présente toujours les mêmes propriétés.

d) Influence du milieu sur la fixation des métaux

Des essais comparatifs d'adsorption dans de l'eau distillée et des eaux naturelles ne montrent aucune différence quant à la cinétique et le pourcentage de rétention. Pour le mercure l'essai a été poussé plus loin afin de démontrer la grande affinité de la résine vis-à-vis de ce métal. A cet effet des pré-concentrations à partir de solution d'EDTA 10^{-3} M et 10^{-4} M ont été réalisées. Les résultats se trouvent dans le tableau II-13.

Tableau II-13

Influence d'une réaction parasite sur la fixation du mercure

Conditions : $|\text{Hg}^{++}| = 1 \text{ ppm}$

pH = 4

Rendement de rétention du mercure :

Eau distillée	Eau du lac (filtrée)	EDTA 10^{-3} M	EDTA 10^{-4} M
95 + 1 %	94 + 1 %	97 %	99 %

e) Décontamination en métaux alcalins

Les adsorptions de métaux traces faites en présence de ^{22}Na montrent une excellente décontamination : 99.9 %.

Conclusion

L'étude de cette nouvelle résine ne prétend pas être exhaustive et des recherches complémentaires pourraient être faites notamment pour augmenter le rendement de la réaction et élucider plus à fond les mécanismes réactionnels. Cependant le but que nous nous étions fixé, à savoir de modifier des groupements fonctionnels pour fixer sélectivement un élément ou un groupe d'éléments, a été atteint. Potentiellement cette méthode est intéressante puisqu'en fixant d'autres acides aminés nous pourrions synthétiser des résines sélectives pour toute une gamme d'éléments.

Dans notre cas, la résine avec groupement cystéine nous permet de retenir quantitativement le mercure et l'argent en éliminant en particulier les métaux alcalins.

Conclusion de la II^{ème} partie

Dans cette partie trois supports peuvent être retenus pour la préconcentration d'éléments traces en solution dans l'eau. La matrice organique des supports, ne s'activant que très faiblement, doit permettre une analyse qualitative et quantitative des éléments fixés sur celle-ci après activation neutronique.

Les paramètres de préconcentration ont été déterminés afin d'obtenir une rétention maximum conduisant à une bonne décontamination des éléments susceptibles d'interférer après activation.

Pratiquement les manipulations ont été simplifiées à l'extrême pour minimiser les risques de contamination et pour assurer à la méthode une grande fiabilité.

Partie III

Application de la préconcentration sur résine à l'analyse multi-élémentaire par activation neutronique

Introduction

Dans cette partie l'application de la préconcentration à l'étude des eaux est présentée. Pour l'analyse de milieux aussi dilués que l'eau, la préconcentration prend toute sa signification à la fois comme moyen de concentration et de modification de la forme physique du milieu (l'irradiation d'un grand volume de liquide étant difficile).

Les problèmes liés à la collection et à la conservation d'échantillons liquides seront brièvement exposés à la lumière de la littérature existante et des quelques expériences que nous avons réalisées dans ce domaine. Les impuretés présentes sur les résines et dans les différentes parties en contact avec la solution ont été déterminées ainsi que le comportement des microcolonnes à un flux élevé de neutrons.

Les conditions matérielles de collection et d'irradiation étant fixées, des analyses d'eaux, et notamment celles du lac Léman sur une période d'une année ont été effectuées. Quelques autres analyses de milieux solides sont également décrites pour montrer que les colonnes utilisées après irradiation et dissolution de l'échantillon peuvent conduire à d'excellentes décontaminations en métaux alcalins et permettre des mesures sans qu'il soit nécessaire d'attendre que l'activité des éléments majeurs, fortement actifs (^{24}Na - ^{82}Br - ^{42}K ...) ait décréu.

III-1 Tests des matériaux et pureté des supports utilisés

Les tests ont porté sur les matériaux à irradier pour éprouver leur résistance et leur pureté, puis sur les matériaux constituant l'appareillage de préconcentration pour déterminer les sources de contaminations éventuelles.

1- Résistance à l'irradiation

a) Micro-colonnes

Les essais ont montré que les tubes de polyéthylène ont une résistance beaucoup plus élevée que ceux de Teflon qui deviennent rapidement friables. Avant juillet 1977 le réacteur "Diorit" permettait de soumettre les colonnes de polyéthylène à un flux intégré de $5 \cdot 10^{18}$ neutrons sans dommage (seule la couleur de la colonne devenait jaunâtre) et la température restait dans des limites raisonnables ($< 100^{\circ}\text{C}$). La remise en service en août 1977 du réacteur "Saphir" dont le flux est moins bien thermalisé que celui de "Diorit" ne permet pas de dépasser un flux intégré de $1.4 \cdot 10^{17}$ neutrons sans réduire le polyéthylène en poussière. De plus la température dans le site d'irradiation doit être élevée puisque les bouchons de PVC fermant les micro-colonnes commencent à fondre (les renseignements donnés à ce sujet par l'EIR sont assez peu précis !), c'est pourquoi les colonnes sont fermées avec des bouchons de laine de quartz.

b) Résines

Les trois types de résines utilisées résistent bien à l'irradiation. Lors de l'irradiation la résine doit être parfaitement sèche, la radiolyse de l'eau provoquant "l'explosion" de la colonne. Pour diminuer ce risque, après séchage, les colonnes sont trouées pour permettre la fuite de gaz résultant de la

radiolyse et éviter ainsi une trop grande pression à l'intérieur de la micro-colonne. Une radiolyse de composés organiques doit également se produire : une odeur caractéristique d'amides se dégagant à l'ouverture des containers d'irradiation. Cette radiolyse entraîne-t-elle une désorption des éléments préconcentrés ? C'est probable mais difficile à évaluer. Dans une étude Gill et al. (102) ont montré que la capacité des échangeurs organiques diminuait en moyenne de 25 % pour une dose reçue de 10^9 rads alors que la capacité des échangeurs minéraux est beaucoup moins altérée.

Un indice peut confirmer une désorption du mercure pendant l'irradiation : pour une même quantité de mercure fixé sur les résines, l'activité de cet élément est environ 3 fois plus élevée sur la résine avec groupement cystéine, que sur la Dowex A-1 et l'IRA-400 où les liaisons mercure-résine sont plus labiles. Pour les autres éléments aucun indice nous permet de mettre en évidence des pertes (103).

Les échantillons et les standards étant irradiés dans le même container (ce qui assure des conditions d'irradiations identiques), nous pouvons admettre que les pertes éventuelles sont égales pour tous les échantillons, ce qui n'altérerait pas l'analyse quantitative. La bonne reproductibilité des résultats et la linéarité de l'activité en fonction de la quantité d'élément fixé confirment notre hypothèse.

2- Analyse élémentaire des principaux constituants de l'appareillage

Une analyse qualitative élémentaire purement instrumentale (sans séparation avant ou après irradiation) a été réalisée pour déterminer la nature des impuretés présentes dans les

constituants de l'appareillage de préconcentration. Les échantillons de masse plus ou moins identique ont été irradiés pendant 24 h à un flux de $5 \cdot 10^{12}$ n/cm² s. Les résultats dans le tableau III-1 sont comparatifs (relatifs) car aucun standard n'a été ajouté. Pour fixer un ordre de grandeur la concentration d'éléments traces dans le polyéthylène de type classique (24, 28) est donnée.

Tableau III-1

Analyse des éléments traces présents dans différents matériaux

constituants : matériaux	réser- voir	micro- colonne	laine		tuyau	conc. moy. ds.
	PE	PE	verre	quartz	sili- cone	PE (ppb)
Au	++	+	++	+	+	10 ⁻³
Ba	+	?	?	+	++	30
Br	+	+++++++	+++++++	+	++	1
Ca	-	-	++	-	+	8
Ce	+	?	?	-	-	0.03
Co	+	++	++++	+	-	0.08
Cr	-	+	+++	-	-	0.2
Eu	+	-	+++	-	+	10 ⁻³
Fe	+	+	+++	-	+	10
Hf	+	+	++++	-	-	0.5
La	+	-	++++	-	-	10 ⁻³
Mn	-	?	?	-	+	0.1
Na	++	?	?	+	+	30
Sb	+	-	+++	+	-	0.2
Sc	+	-	+++	-	-	10 ⁻³
Zn	++	++	++++	++	++	2

Remarque : L'activité des micro-colonnes et de la laine de verre étant trop forte pour être comptée avant une semaine de décroissance, ceci explique l'absence sur le tableau III-1 d'information sur les éléments de trop courtes périodes.

3- Pureté de la résine

Des irradiations de résines seules ont permis de mettre en évidence de faibles quantités d'impuretés dans le polymère. Ceci nous a amené à purifier les résines.

Des essais comparatifs de traitements avec $\text{Li}_4\text{-EDTA}$, acide nitrique + Li_4EDTA , acide nitrique seul ont permis de montrer que c'est l'emploi de 100 ml d' HNO_3 1M (pour 0.1 g de résine) suivi d'un rinçage à l'eau bidistillée jusqu'à pH neutre qui donne le meilleur résultat. Malgré ce traitement certains éléments restent fixés mais n'interfèrent que très peu au moment de l'analyse.

Pratiquement les "blancs" qui nous intéressent sont constitués par les impuretés contenues dans la résine et celles amenées par les constituants du milieu réactionnel (ajustement du pH, complexant, contaminations dues aux parois de l'appareillage). Ce "blanc" est donc déterminé dans les conditions expérimentales. Les résultats qui figurent dans le tableau III-2 montrent que l'apport d'impuretés dû aux réactifs est négligeable. Les valeurs entre parenthèse se rapportent à la résine seule.

Tableau III-2

Valeurs moyennes des impuretés contenues dans les résines et dans les réactifs utilisés

Eléments [μg/0.05g]	Dowex A-1 + milieu pH 5 (+HNO ₃)		IRA-400 + CN ⁻ = 10 ⁻³ M pH 9 (+ NH ₄ OH)	
Au	0.001	(0.001)	0.002	(0.001)
Co	+	(+)	-	-
Br	++++	(++++)	+++++	(+++)
Cu	0.2	(0.2)	0.2	(0.15)
Fe	++	(++)	+	(+)
Hg	+	(+)	0.0005	(0.0003)
Zn	0.2	(0.2)	0.1	(+)

Remarque : 1° Il peut y avoir des fluctuations d'un lot de résines à l'autre, de même lors de l'emploi de nouvelles solutions de KCN. Les différences peuvent atteindre ± 20 %, il est donc important de vérifier la valeur des "blancs" et d'effectuer une même série d'analyse avec les mêmes réactifs.

2° Pour la résine avec groupement cystéine aucune purification n'est nécessaire.

III-2 Problèmes de collection et de conservation de l'échantillon

Le problème de l'analyse des éléments traces dans les eaux naturelles est souvent compliqué par le fait que des pertes ont lieu à la suite d'adsorptions sur les parois des récipients employés, et par un phénomène inverse des contaminations sont également possibles. Ce double phénomène d'adsorption-désorption

a principalement été étudié par Robertson (104, 105) où après une étude bibliographique et des expériences personnelles il arrive à la conclusion que pour Au , Ag , Co , Cr , Cs , Fe , In , Sb , U , Zn et les terres rares, les meilleures conditions de stockage sont d'acidifier les solutions à pH 1.5 avec HCl et de les conserver dans des récipients de polyéthylène préalablement rincés avec HNO_3 et HCl 6N pour éliminer les traces d'éléments en surface (Fe principalement). Dans ces conditions, pour les éléments cités et pour des concentrations de l'ordre du ppb, les pertes sont inférieures à 5 % après 2 mois.

Le cas du mercure a longuement été étudié car dans une eau naturelle les pertes sont de l'ordre de 10 % par jour (106) et chose étrange la quantité du mercure fixée sur les parois du récipient n'excède pas 1 à 2 % du total des pertes. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer ces pertes : volatilisation des composés mercuriels, réduction des composés mercuriels suivi de l'évaporation du mercure métallique, adsorption sur des colloïdes en suspension, incorporation dans des complexes stables etc... (106, 107, 108).

Actuellement il est montré que pour un pH relativement bas (~ 1.5), une force ionique élevée et un milieu oxydant, il est possible de conserver des solutions diluées de mercure. Plusieurs méthodes sont proposées : des acides H_2SO_4 (108, 109, 110), HNO_3 (108, 111), HCl (105, 112) sont employés en différentes quantités avec des oxydants comme MnO_4^- (107, 108), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ (109, 110) et Au(III) (113) par exemple. NaCl, Sn(II) (109) ainsi que divers groupes d'éléments : Ni , Cd , In , Sb , Te , Au , Hg

(115) sont utilisés pour conserver les solutions de mercure.

Le problème du cadmium (114) et du vanadium (116) fait l'objet d'études qui montrent que pour des solutions très diluées les pertes sont nulles à des pH inférieurs à 7 pour le cadmium et inférieurs à 4 pour le vanadium.

Quels que soient les éléments il est de plus recommandé de conserver les échantillons dans l'obscurité car la croissance de micro-algues peut modifier la concentration des espèces solubles (116).

Pour notre technique de préconcentration, en vue d'une analyse multiélémentaire, nous sommes limités dans les adjonctions de réactifs, qui apportent des impuretés. Nous avons donc opté pour la congélation des échantillons (40) pour toutes conservations supérieures à 1 jour. La validité de la méthode de conservation par la congélation dans le cas de solutions diluées n'étant pas encore confirmée (104) nous avons effectué quelques tests au moyen de l'élément le plus versatile : le mercure.

L'activité de ^{203}Hg a permis de suivre le comportement du mercure dans différents milieux et stockés dans des conditions diverses. Les résultats de cette étude sont résumés dans les figures III-1 a), b), c) et d).

Figure III-1

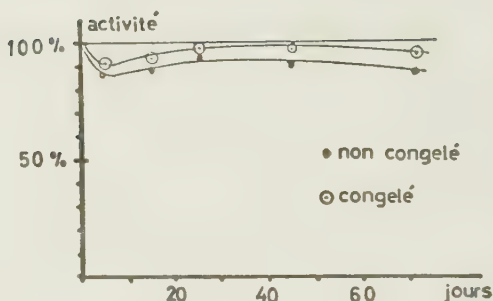
Conservation du
mercure dans des
solutions congelées

eau distillée

$[Hg^{+2}] \approx 100 \text{ ppb}$:

pH=1

a)

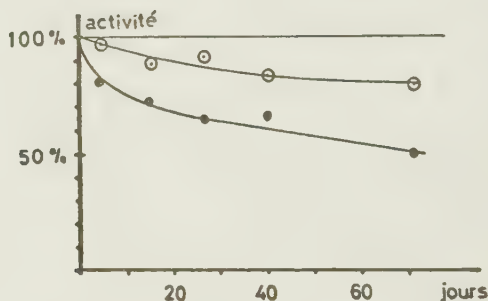


eau distillée

$[Hg^{+2}] \approx 0.1 \text{ ppb}$:

pH=1

b)

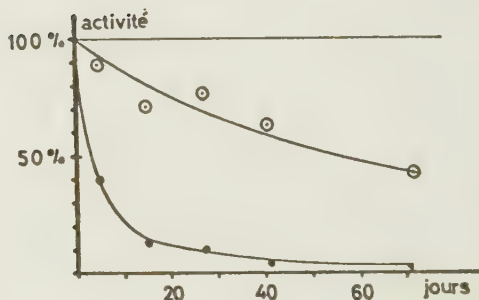


eau du lac

$[Hg^{+2}] \approx 0.1 \text{ ppb}$:

pH=5-8

c)

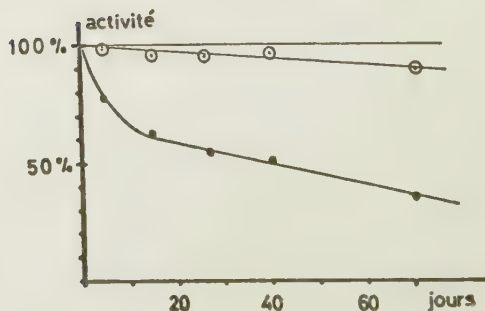


eau du lac

$[Hg^{+2}] \approx 0.1 \text{ ppb}$:

pH=1

d)



Ces essais ont permis de constater que :

- a- La vitesse de disparition de l'élément augmente pour des solutions diluées;
- b- pour un même pH et une même concentration la disparition du mercure est plus rapide dans une eau naturelle que dans l'eau distillée;
- c- les solutions congelées se dégradent moins rapidement que celles non congelées, de même composition;
- d- les solutions se conservent mieux en milieu acide.

Ne disposant pas d'une quantité suffisante de solution standard (mélange d'éléments étalons concentrés v. p.95) une seule expérience nous a permis d'évaluer les pertes en mercure. Après 70 jours, les pertes sont d'environ 5 % pour une solution multistandard congelée (solution concentrée d'un mélange d'étalons). Ce résultat semble confirmer l'effet stabilisant des solutions complexes sur la conservation de milieux très dilués (115).

Cette brève revue des problèmes de pertes pendant la conservation des échantillons nous conduit aux conclusions suivantes concernant :

- 1° La conservation des échantillons;
- 2° la forme des standards.

1° Conservation

a- La difficulté de conserver des échantillons liquides très dilués nous renforce dans notre option de préconcentrer sur un support solide pour éliminer l'interface solide-liquide

(container-solution) afin de limiter les échanges chimiques pendant le stockage.

b- Directement après collection, l'eau doit être filtrée sur millipore pour éviter la fixation d'espèces sur des particules ou des colloïdes en suspension.

c- Les ajustements de milieu se font après filtration pour ne pas modifier l'équilibre particules en solution - particules adsorbées sur des matières en suspension.

d- La préconcentration doit se faire dans les 24 h suivant la collection de l'échantillon. Si ce temps devait dépasser 1 jour, l'échantillon est congelé.

2° Standards

Les standards employés pour une analyse quantitative sont de types standards internes : une quantité connue d'élément est ajoutée à la solution à analyser. Le calcul de la quantité présente se fait par comparaison avec l'échantillon sans standard (traité, irradié, compté dans les mêmes conditions) selon la relation :

$$\left. \begin{array}{l} X + S \Rightarrow A (X + S) \\ X \Rightarrow A (X) \end{array} \right\} \Rightarrow A (X + S) - A (X) = A (S)$$

$$\text{d'où} \quad m_X = \frac{A (X) \cdot m_S}{A (S + X) - A (X)}$$

$$\begin{array}{ll} \text{avec :} & A (\dots) = \text{activité de } \dots \\ & m_{\dots} = \text{masse de } \dots \end{array}$$

et les indices :

$$\begin{array}{ll} X, x & = \text{masse à déterminer (inconnue)} \\ S, s & = \text{masse du standard (connue)} \end{array}$$

a- La solution de standards (multistandards) doit être assez concentrée pour éviter les problèmes de pertes et de contaminations des échantillons. Pratiquement cette solution sera 10^3 fois plus concentrée que la solution finale (ajout : 1 ml. dans 1 litre).

b- Puisque certains éléments stabilisent les solutions diluées (MnO_4^- , Sn(II) , Au(III) , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ etc ...) ils seront utilisés à la fois comme étalons et comme stabilisants dans une solution contenant les autres standards.

c- La solution stock de multistandards sera acidifiée à $\text{pH} \sim 1.5$ par HNO_3 et congelée dans des flacons de polyéthylène préalablement rincés à l'acide nitrique.

En conclusion la procédure suivante est retenue pour l'analyse d'éléments traces dans une eau naturelle douce.

Immédiatement après collection l'eau est filtrée et les adaptations du milieu sont faites pour permettre la préconcentration; si le temps de stockage excède 1 jour, l'échantillon est congelé (cf. figure III-2).

Les supports de préconcentration seront :

- Résine anionique : IRA-400

- Résines chélatantes : Dowex A-1

R-cystéine.

Après préconcentration la micro-colonne contenant la résine est séchée dans un dessiccateur (au moins une semaine) puis irradiée. L'irradiation effectuée, la résine est chassée hors de la micro-colonne dans un support de plastique pour assurer une bonne géométrie de comptage.

Figure III-2

Procédure conduisant à
l'analyse d'une eau douce

Préconcentration :

Traitement préirradiatif :

REACTIFS

STANDARDS

COLLECTION

FILTRATION
millipore.

CONGELATION
si stockage
> 1 jour

DESSICCATEUR
≥ 1 semaine

IRRADIATION
20 h.
 $2 \cdot 10^{12} \text{ n/sec.cm}^2$

Traitement postirradiatif :

Comptages

hp Ge

Ge(Li)

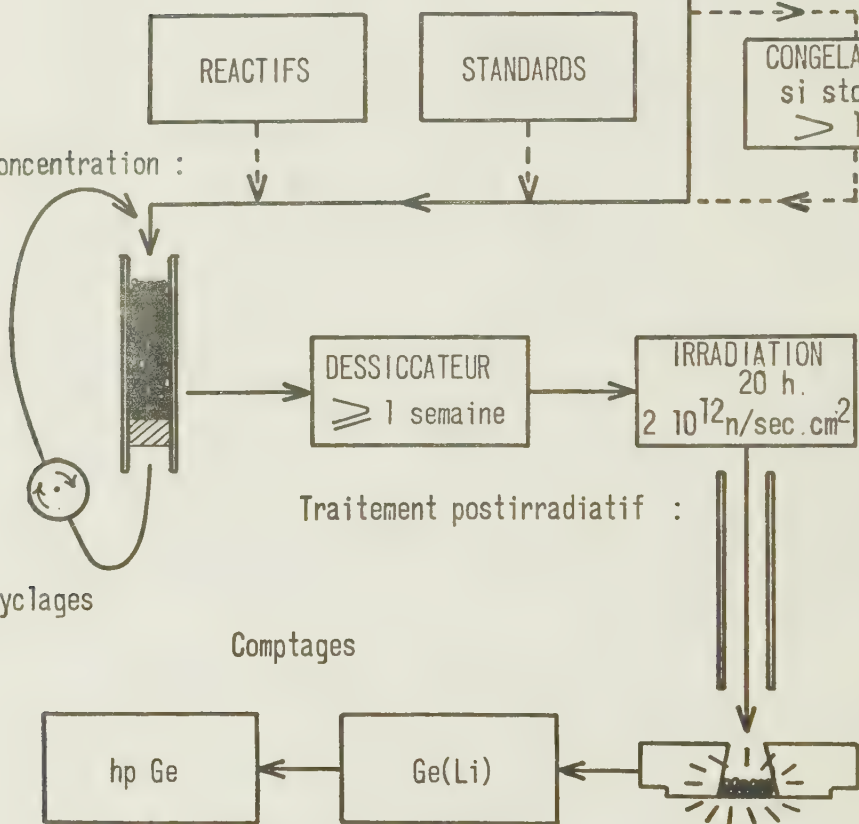
support de plastique

Analyse
des
spectres

ORDINATEUR

RESULTATS

recyclages



III-3 Partie expérimentale

III-3-1 Appareillage et réactifs

Pour la préconcentration l'appareillage ainsi que les supports employés ont été décrits dans le chapitre II. Les réactifs utilisés sont tous de qualité "pro analysi". Les standards sont préparés à partir des sels les plus solubles des différents éléments (généralement des nitrates). La concentration de la solution standard est telle que la quantité d'éléments ajoutée soit du même ordre de grandeur que la masse moyenne des éléments présents dans l'échantillon, de manière à avoir les mêmes taux de comptage pour l'échantillon seul et l'échantillon avec les étalons.

Les possibilités d'irradiations et la chaîne de comptage sont décrites en page 25.

Les photopics permettant l'identification et l'analyse des éléments sont donnés dans le tableau III-3 (142,143).

Tableau III-3

Caractéristiques des radionuclides utilisés pour
l'identification et la quantification des éléments

Elément	Radio-nuclide	Période	Energie des principaux photopics [KeV]
Ag	^{110m}Ag	255 j	658
As	^{76}As	26.5 h	657
Au	^{198}Au	2.69 j	412
Br	^{80m}Br	4.4 h	11.9 (Br k_{α})-37
	^{32}Br	35.3 h	554-619-698-777-1044
Ca	^{47}Ca	4.53 j	1297
Cd	^{115m}In	43 j	336
Ce	^{143}Ce	33 h	36 (Pr k_{α})
Co	^{60}Co	5.2 a	1173-1332
Cr	^{51}Cr	27.8 j	315
Cu	^{64}Cu	12.8 h	7.4 (Ni k_{α})
Eu	^{152m}Eu	9.3 h	41.5 (Eu k_{α})-74
Fe	^{59}Fe	45.6 j	1095
Gd	^{159}Gd	18 h	44.5 (Tb k_{α})-58-363
Hg	^{197}Hg	65 h	70.8 (Au k_{α})-77
	^{203}Hg	46.9 j	279
La	^{140}La	40.2 j	1595
Mn	^{56}Mn	2.6 h	847
Na	^{24}Na	15 h	1369
Sb	^{122}Sb	2.75 j	564
Sm	^{153}Sm	47 h	41.5 (Eu k_{α})-70-103
Sn	^{117m}Sn	14 j	25.3 (Sn k_{α})-158
U	^{239}Np	2.35 j	103.5 (Pu k_{α})-106.1
W	^{187}W	23.9 h	61.1 (Re k_{α})-686
Zn	^{69m}Zn	13.8 h	439
	^{65}Zn	245 j	1115

III-3-2 Conditions expérimentales

Pour tous les résultats d'analyses d'eaux qui vont suivre les conditions utilisées sont données dans le tableau III-4.

Tableau III-4

Conditions de préconcentration et d'irradiation pour l'analyse des eaux

Support	IRA-400	Dowex A-1	R-cystéine
Milieu	$[\text{CN}^-] = 10^{-3} \text{ M}$ $\text{pH} = \sim 9$	$\text{pH} = 4-5$	$\text{pH} = 5$
Masse de résine	50 mg	100 mg	85 mg
Forme de la résine	OH^-	H^+	H^+
Volume de la solution	1 lit	1 lit	1 lit
Nombre de recyclage	10 passages*	20 passages*	10 passages*
Irradiations :			
Diorit ($\rightarrow$ VI. 77)	24 h. à un flux de $10^{13} \text{ n/sec cm}^2$		
Saphir (dès VII. 77)	20 h. à un flux de $2 \cdot 10^{12} \text{ n/sec cm}^2$		
Temps minimum de décroissance avant comptage	? ($\sim 5 \text{ h}$)	$\sim 12 \text{ h}$	? ($\sim 5 \text{ h}$)

* débit de 250 ml. par heure

III-3-3 Résultats expérimentaux

1° Etude de l'eau du lac Léman

La fixation de complexes anioniques sur une résine IRA-400 étant la méthode la plus intéressante du point de vue d'une analyse multiélémentaire, elle a été retenue pour analyser l'eau du lac Léman pendant une période d'une année. Des spectres gammas et X caractéristiques de ces analyses sont donnés dans les figures III-3, a) et b). 6 échantillons ont été récoltés tous les mois, et des standards ont été ajoutés sur 3 d'entre eux. L'eau a été prélevée en surface dans la rade de Genève depuis la jetée du jet d'eau (Eaux-Vives). L'analyse a porté sur 15 éléments dont les résultats étaient reproductibles sur les 6 échantillons. Le tableau III-5 donne les valeurs moyennes avec la déviation maximum.

Discussion

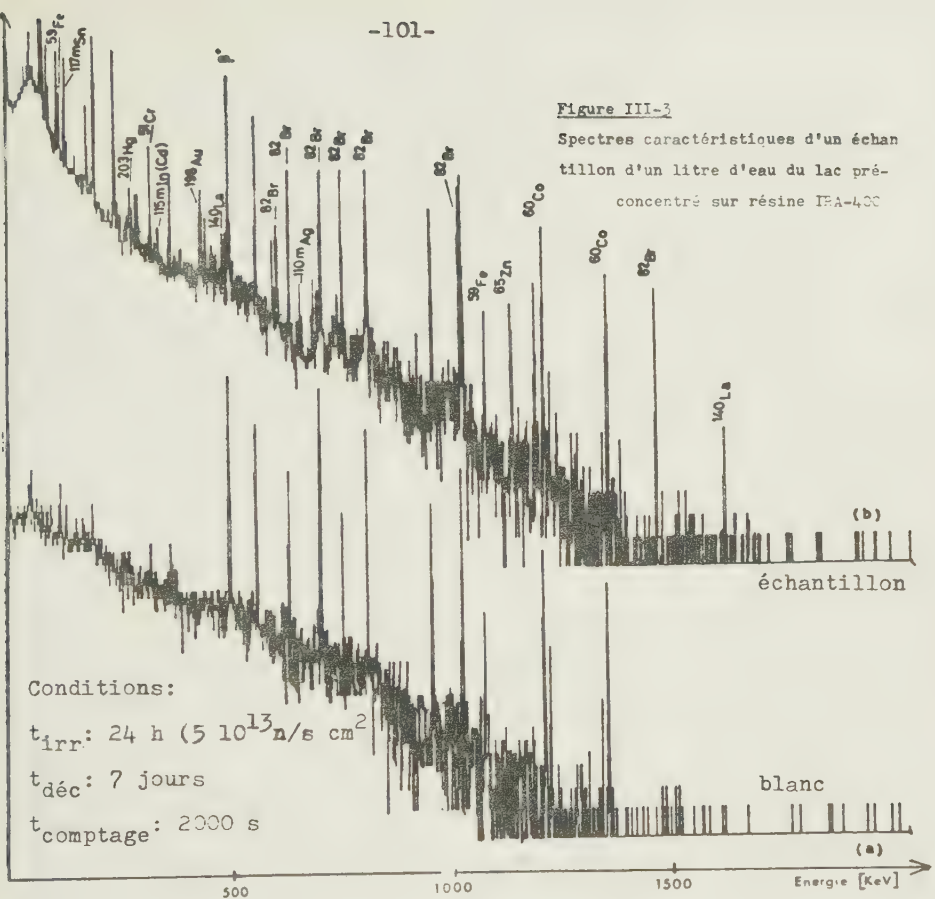
La rétention de certains éléments en milieu cyanure sur une résine anionique peut paraître étrange. En effet si beaucoup d'éléments forment des cyano-complexes anioniques à pH 8-9 (Cu , Hg , Au , Zn , Ag) d'autres doivent se fixer sous forme d'hydroxo-complexes (Co par exemple). La précipitation d'hydroxydes peut également expliquer la rétention de certaines terres rares (Ce , La , Sm) et de Sn qui sont alors filtrés par la résine ou éventuellement coprécipités à la surface de la résine avec d'autres hydroxydes d'espèces plus abondantes.

Les éléments existant déjà sous forme anionique dans les eaux naturelles et ne formant pas de cyano-complexes stables doivent selon toute vraisemblance être fixés comme tel. Parmi eux citons : CrO_4^{--} , MnO_4^- , HASO_4^{--} , WO_4^{--} , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{4-}$ etc...

a)
spectre
gamma

Figure III-3

Spectres caractéristiques d'un échantillon d'un litre d'eau du lac pré-concentré sur résine IEA-400



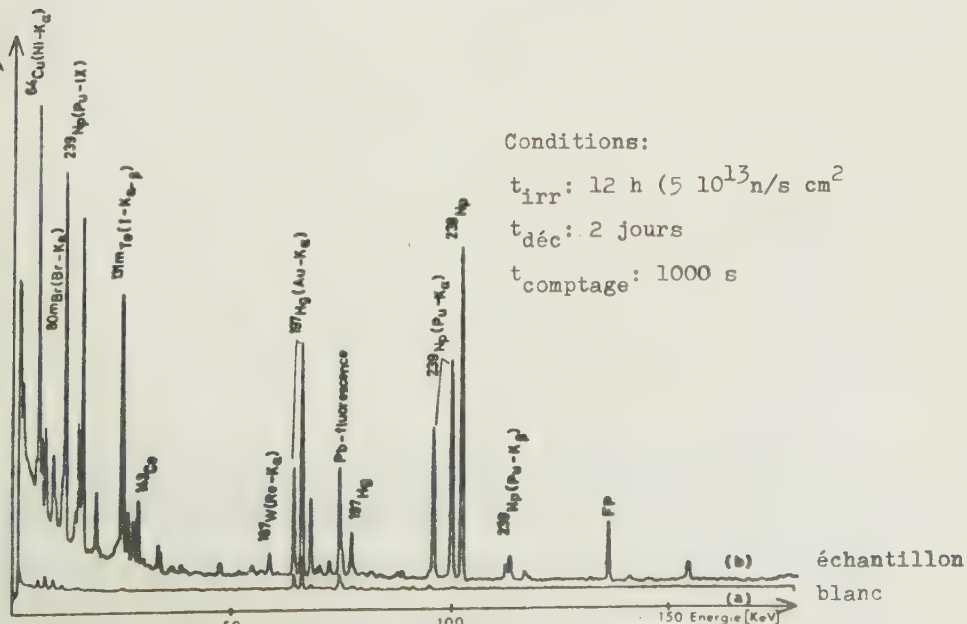
b)
spectre
X

Conditions:

$t_{irr}: 12 \text{ h } (5 \cdot 10^{13} \text{ n/s cm}^2)$

$t_{dec}: 2 \text{ jours}$

$t_{comptage}: 1000 \text{ s}$



(rade de Genève) sur une période d'une année.

Dates de prélèvement :

Elément	3.V.76	8.XI.76	22.XII.76	11.II.77	10.III.77
Ag ng/lit	0.5 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.08 ± 0.03	0.07 ± 0.01	0.22 ± 0.06
As µg/lit	-	3.4 ± 0.2	-	3.4 ± 0.3	0.5 ± 0.04
Au ng/lit	(0.9 ± 0.2)?	0.04 ± 0.01	0.002 ± 0.001	0.001 ± 0.0008	0.002 ± 0.001
Cd µg/lit	-	-	-	0.15 ± 0.05	0.15 ± 0.06
Co µg/lit	0.41 ± 0.02	0.03 ± 0.01	-	0.57 ± 0.08	0.13 ± 0.03
Cr µg/lit	-	-	-	2.0 ± 0.5	1.7 ± 0.6
Cu µg/lit	14.7 ± 0.7	4.5 ± 1.3	7.2 ± 0.4	6.4 ± 0.5	3.1 ± 0.3
Hg ng/lit	7.7 ± 1.4	5.2 ± 1.1	0.9 ± 0.4	2.9 ± 0.8	1.3 ± 0.7
La µg/lit	-	-	-	0.09 ± 0.02	0.05 ± 0.01
Mn µg/lit	14.9 ± 0.6	40.0 ± 2.0	-	3.6 ± 0.4	3.2 ± 0.7
Sm ng/lit	-	-	-	-	-
Sn µg/lit	-	-	-	-	-
U µg/lit	1.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.2 ± 0.3	2.6 ± 0.2	2.2 ± 0.2
W µg/lit	-	5.7 ± 1.6	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.05	0.2 ± 0.05

Elément	18.IV.77	25.V.77	24.VI.77	15.VII.77	3.VIII.77
Ag ng/lit	0.08 ± 0.02	0.06 ± 0.01	< 0.01	0.01 ± 0.008	0.01 ± 0.009
As µg/lit	0.2 ± 0.05	0.8 ± 0.09	3.0 ± 0.3	2.5 ± 0.9	1.8 ± 0.4
Au ng/lit	0.003 ± 0.001	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.008	0.01 ± 0.006	0.006 ± 0.003
Cd µg/lit	0.12 ± 0.08	0.06 ± 0.004	0.04 ± 0.01	0.08 ± 0.006	0.05 ± 0.01
Co µg/lit	0.07 ± 0.01	0.02 ± 0.005	0.02 ± 0.005	0.07 ± 0.006	0.06 ± 0.008
Cr µg/lit	5.1 ± 1.0	6.9 ± 0.5	1.5 ± 0.7	2.0 ± 0.8	4.9 ± 0.1
Cu µg/lit	2.4 ± 0.2	2.9 ± 1.4	5.2 ± 0.4	9.8 ± 2.8	1.2 ± 0.6
Hg ng/lit	6.8 ± 0.4	2.4 ± 0.6	2.6 ± 0.2	2.2 ± 0.8	1.4 ± 0.2
La µg/lit	0.08 ± 0.02	0.75 ± 0.1	0.20 ± 0.07	0.22 ± 0.08	0.13 ± 0.09
Mn µg/lit	1.3 ± 0.6	12.6 ± 0.4	-	7.4 ± 2.0	-
Sm ng/lit	-	-	-	-	72 ± 10
Sn µg/lit	-	-	-	nd	0.7 ± 0.06
U µg/lit	2.6 ± 0.2	4.6 ± 1.2	1.1 ± 0.2	1.2 ± 0.5	1.0 ± 0.2
W µg/lit	0.4 ± 0.05	-	0.2 ± 0.05	0.6 ± 0.08	0.2 ± 0.05
Zn µg/lit	3.6 ± 0.5	4.4 ± 1.3	6.6 ± 0.6	5.9 ± 0.9	7.3 ± 0.3

Dates de prélèvement : 19.IX.77 17.X.77 Valeur moyenne pour une eau douce (118)

-104-

Élément	19.IX.77		17.X.77	moyenne annuelle	Valeur moyenne pour une eau douce (118)
Ag ng/lit	0.02	± 0.008	0.02	± 0.006	0.11
As µg/lit	0.9	± 0.1	0.5	± 0.15	1.7
Au ng/lit	0.005	± 0.001	0.009	± 0.001	0.01
Cd µg/lit	0.01	± 0.006	0.12	± 0.05	0.09
Co µg/lit	0.05	± 0.01	0.21	± 0.08	0.15
Cr µg/lit	5.1	± 0.3	3.2	± 0.3	3.6
Cu µg/lit	1.4	± 0.2	24.0	± 3.0	6.9
Hg ng/lit	2.0	± 0.3	3.6	± 0.3	3.3
Ia µg/lit	0.19	± 0.08	0.04	± 0.015	0.19
Mn µg/lit	-		7.6	± 0.4	11.3
Sm ng/lit	48	± 8	< 10		40
Sn µg/lit	1.2	± 0.2	3.4	± 0.2	0.9
U µg/lit	0.8	± 0.1	1.6	± 0.1	1.8
W µg/lit	1.9	± 0.1	0.6	± 0.07	1.1
Zn µg/lit	9.9	± 0.4	16.0	± 3.0	10.9
					0.3
					2
					2
					0.1
					0.1
					1
					7
					70
					0.2
					7
					30
					0.3
					0.3
					0.03
					20

Le point critique de toute méthode d'analyse faisant appel à des opérations chimiques (ici la préconcentration) et non à une méthode purement physique de détection élémentaire, sur l'échantillon non traité, est le comportement des éléments traces en présence de composés organiques complexes d'origine naturelle ou industrielle. La formation de composés organo-métalliques très stables peut altérer la rétention quantitative des éléments car la formation d'espèces anioniques devient alors difficile ou impossible et dans ce cas seules les espèces libres (ioniques) et les complexes peu stables par rapport aux hydroxo et cyano-complexes seront retenus.

Dans le but d'évaluer la quantité d'élément présente sous forme de complexes stables, un essai comparatif entre une eau naturelle traitée avec de l'ozone pour détruire la totalité ou du moins une partie des complexes organiques (117) et la même eau non traitée, est réalisé. Les résultats figurent dans le tableau III-6 et montrent que pour Co, Cu et Hg les valeurs sont environ 3 fois plus élevées, pour Sn une quantité 10 fois supérieure a été déterminée, ce qui montre l'importance de cette complexation organique parasite.

Tableau III-6

Analyse après destruction des composés organo-métalliques par un barbotage à l'ozone

Conditions : prise : 6/77

temps de barbotage à O_3 = 3 h

Elément [µg/lit]	échantillon non traité	échantillon traité + O_3
Ag	$< 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5} \pm 0.4 \cdot 10^{-5}$
As	3.0 ± 0.3	3.1 ± 0.3
Au	nd.	$< 10^{-6}$
Co	0.02 ± 0.003	0.06 ± 0.007
Cr	1.5 ± 0.5	3.2 ± 0.9
Cu	5.2 ± 0.4	13.7 ± 1.0
Hg	0.0026 ± 0.0002	0.0060 ± 0.0009
La	0.14 ± 0.2	nd.
Sn	< 0.01	0.11 ± 0.010
U	1.1 ± 0.1	2.6 ± 0.2
W	0.2 ± 0.06	0.18 ± 0.07
Zn	6.6 ± 0.6	8.6 ± 1.7

Matières en suspension

Afin de comparer les quantités d'éléments en suspension ($> 0.45 \mu$) avec la concentration des mêmes éléments en solution, une analyse purement instrumentale (sans séparation chimique) des filtres millipore est faite. Les résultats sont donnés dans le tableau III-7. Lorsqu'aucun standard n'a été ajouté la comparaison entre l'activité des différents éléments est donnée à titre indicatif.

Tableau III-7

Comparaison entre la quantité des éléments en suspension contenues dans un litre d'eau du lac et de leurs concentrations en solution

Masse suspension : ~0.7 mg

Date prélèvement : 19.IX.77

Elément	suspension [µg/lit]	concentration [µg/lit]
Ag	-	0.02
Au	0.0004	0.000005
Cd	0.2	0.01
Co	0.05	0.05
Hg	0.002	0.002
La	0.3	0.2
Sn	3.2	1.2
U	0.1	0.8
W	0.7	1.9
Zn	-	9.9

Comparaisons intégrales normalisées (même temps de décroissance et de comptage)

Br*	180	1300
Fe*	170	-
Gd*	150	400
Na*	60	20
Sb*	50	30
Sc*	830	10

(*) Pour ces éléments l'analyse de la concentration en solution n'est pas reproductible aussi les résultats sont donnés à titre indicatif pour exprimer l'ordre de grandeur de la proportion éléments dissous / éléments en suspension.

L'activité des filtres millipores étant très intense, les éléments de périodes courtes n'ont pu être déterminés (As, Cu , Mn , Sm).

2° Analyse de l'eau des services industriels

Les éléments en solution dans les eaux fournies par les services industriels sont analysés après avoir été préconcentrés sur résine IRA-400. Les résultats figurent dans le tableau III-8 et sont comparés avec ceux du lac Léman pour une même période. Les valeurs maximum admises par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) sont données lorsqu'elles existent.

Tableau III-8

Analyse de l'eau des services industriels

Prise : 28.X.77 - Moyenne sur 6 échantillons de 1 litre

Elément [µg/lit]	eau ménagère	lac	limites OMS
As	2.9 ± 1.2	0.5	50
Au	0.00002 ± 0.00001	0.00001	-
Cd	0.1	0.12	10
Co	0.1	0.2	50
Cu	27 ± 1	24	1500
Hg	0.007 ± 0.001	0.0036	0.5
La	0.02 ± 0.007	0.04	-
Mn	3.2 ± 0.4	7.6	50
Sn	1.4 ± 0.6	3.4	-
U	1.9 ± 0.2	1.6	-
W	1.0 ± 0.6	0.6	-
Zn	9.1 ± 2.0	16.0	1500

3° Analyse de l'eau du lac sur Dowex A-1

La procédure décrite en page 95 a été utilisée pour analyser l'eau du lac, les résultats comparés à ceux obtenus après préconcentration sur IRA-400 sont donnés dans le tableau III-9.

Tableau III-9

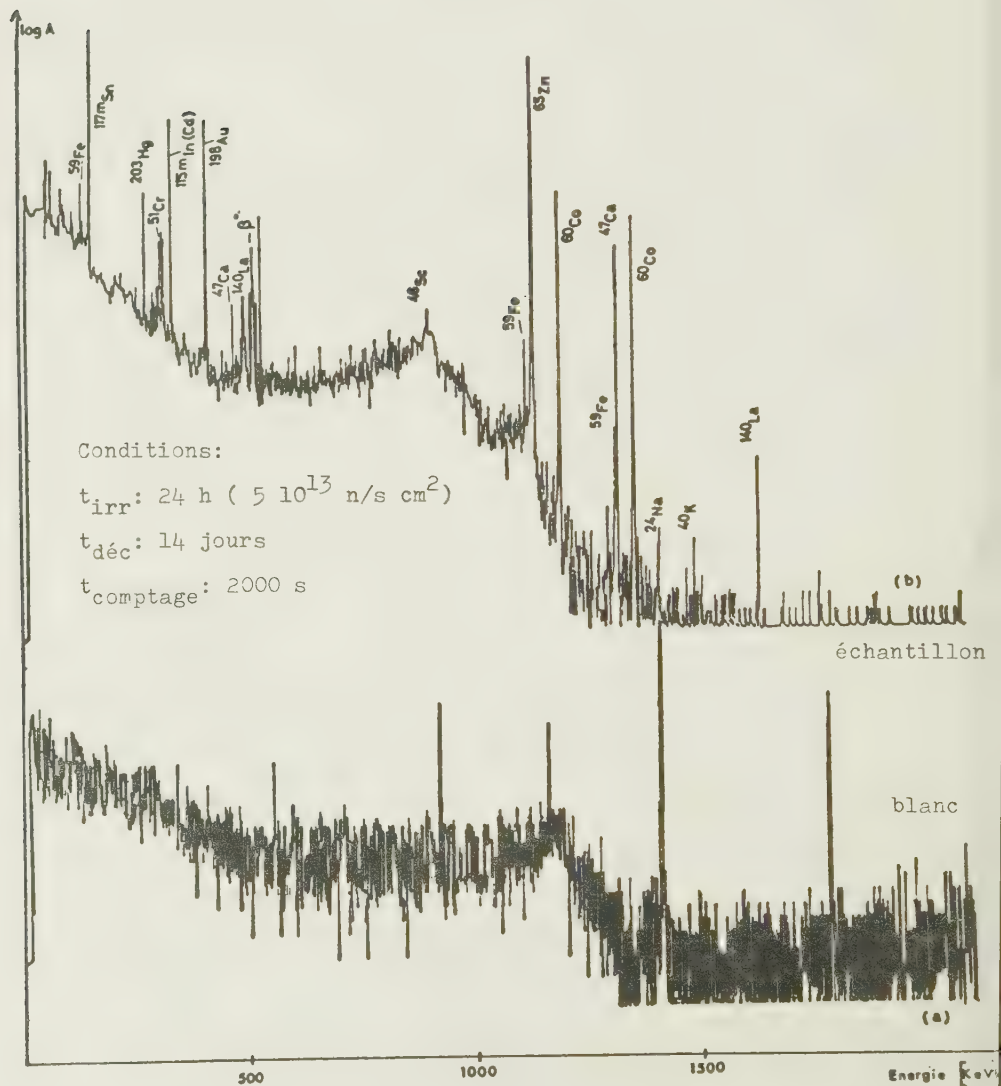
Résultats de l'analyse de l'eau du lac après
préconcentration sur résine Dowex A-1 (Prise 3.V.76)

Elément [μg/lit]	Dowex A-1	IRA-400
Au	0.002 ± 0.001	0.0009 ± 0.0008
Cd	+	+
Co	+	0.41 ± 0.002
Cr	+	+
Cu	13.6 ± 0.3	14.7 ± 0.7
Fe	+	-
Hg	0.0057 ± 0.0005	0.0077 ± 0.0014
La	+	+
Mn	14.8	14.9
Sn	+	+
Zn	13.7 ± 0.6	13.1 ± 0.8

(+) analyse possible car résultats reproductibles (intégrales)
mais pas de standards ajoutés.

Figure III-4

Spectre gamma caractéristique d'un échantillon d'un litre d'eau du lac préconcentré sur résine Dowex A-



4^o Analyse d'eau du lac après préconcentration sur résine avec groupement cystéine

La résine avec groupements cystéine a permis de doser Co , Cu et Hg. Les résultats sont donnés dans le tableau III-10. Pour d'autres éléments notamment Ag , U et Zn la reproductibilité est médiocre.

Tableau III-10

Analyse de l'eau du lac sur R-cystéine [$\mu\text{g/lit}$]

Co	0.4 ± 0.02
Cu	20.0 ± 2.0
Hg	0.0022 ± 0.0003

Figure III-5

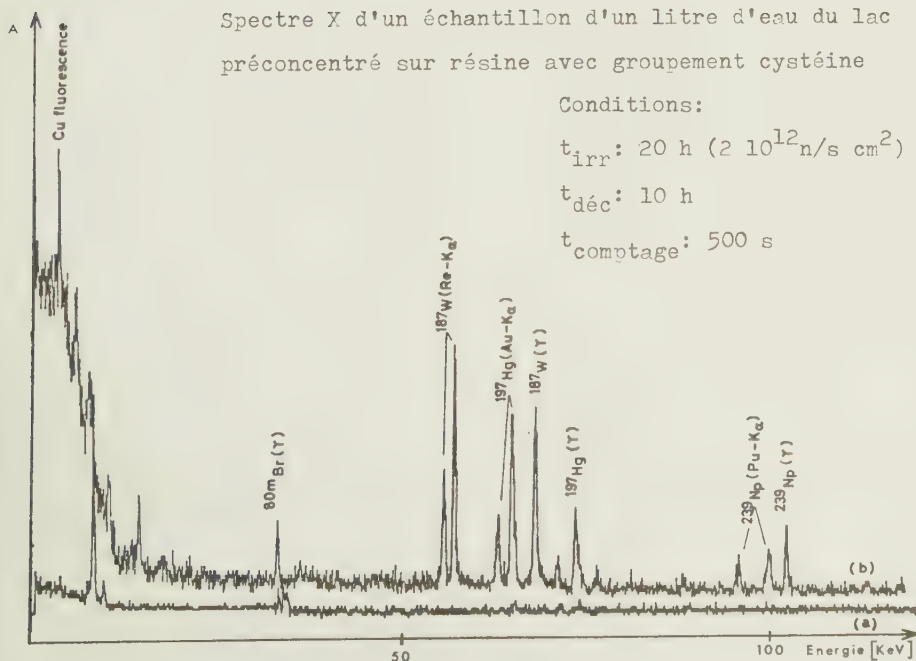
Spectre X d'un échantillon d'un litre d'eau du lac préconcentré sur résine avec groupement cystéine

Conditions:

t_{irr} : 20 h ($2 \cdot 10^{12} \text{ n/s cm}^2$)

$t_{\text{déc}}$: 10 h

t_{comptage} : 500 s



III-3-4 Applications particulières

Lors de l'analyse d'échantillons solides, où une concentration des traces n'est pas nécessaire, les techniques mises au point peuvent être appliquées pour éliminer les métaux alcalins et alcalino-terreux après activation et dissolution de l'échantillon selon le schéma suivant : la matrice irradiée est mise en solution puis les éléments sont adsorbés sur une résine (inactive) qui sera ensuite comptée.

Un tel traitement post-irradiatif a été effectué lors de l'analyse de deux types de substances :

- des végétaux,
- du sérum sanguin lyophilisé.

1° Analyse de végétaux

Procédure :

- Irradiation de 10 mg de résidu végétal sec dans des capsules de polyéthylène ou de quartz (20 h à $2 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$).
- Refroidissement pendant environ 10 h.
- Dissolution de l'échantillon dans 1 ml. d' HNO_3 9 M (12 h).
- Dilution à 50 ml avec de l'eau distillée.
- Elimination des résidus non solubles par filtration.
- Dilution à 1 litre avec de l'eau distillée pour adapter la force ionique du milieu et ainsi permettre une bonne fixation des différentes espèces sur la résine.

- Fixation du pH à 9 - 10 (NH_4OH).
- Ajout de 1 ml KCN 1 M.
- Séparation en continu sur résine IRA-410 pendant
~ 30 h (~ 10 passages) (voir technique p 50)
- Comptages de la résine (0.1 g).

Cette procédure nous a permis de concentrer de manière reproductible les éléments suivants :

Ag , As , Cu , Eu , Hg , La , Sc , W.

Résultats (cf. tableau III-11)

Des feuilles d'épinard à l'état végétatif et floral ont été analysées avec pour standard des feuilles de pommier (NBS 1571). Pour les éléments dont les teneurs ne sont pas spécifiées dans le standard, la détermination quantitative n'a pas été faite. Cependant la reproductibilité de la valeur de leur activité spécifique montre qu'une détermination quantitative est possible.

Tableau III-11

Analyse de feuilles d'épinard

Echantillons 1 - 2 : état végétatif

Echantillons 3 - 4 : état floral

Elé- ment [μg/g]	1	2	3	4	moyen- ne (119)
As	0.43 + 0.09	0.28 + 0.05	0.36 + 0.06	0.32 + 0.05	0.15
Cu	19.8 + 2.4	27.4 + 2.9	23.9 + 3.1	22.2 + 2.6	-
Hg	0.62 + 0.05	0.56 + 0.06	0.45 + 0.05	0.75 + 0.06	0.034
Zn	54 + 3	58 + 4	58 + 5	63 + 5	50

Comparaison des intégrales ($t_{\text{comptage}} = 1000 \text{ sec}$)

Ag	279	171	230	212
La	22	30	25	28
Sc	120	152	186	140
W	105	88	86	32 (?)

Résidu sur filtre : traces de Sc et La

Pour As et Zn les valeurs correspondent avec la littérature (119), seul le mercure a une valeur 20 fois plus élevée (contamination ?).

2^o Analyse d'un sérum sanguin lyophilisé

Des sérums de contrôle Monitrol I et II (Merz & Da-de) préparés à partir de sang humain ont été analysés. Aucun standard n'ayant été ajouté, seules les valeurs des intégrales sont considérées (cf. tableau III-12).

Procédure :

- Irradiation de 20 mg de lyophilisat dans des ampoules en polyéthylène ou en quartz (20 h à $2 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$).
- Refroidissement environ 10 h.
- Dissolution dans 50 ml d'eau.
- Fixation du pH à 9 - 10 (NH_4OH).
- Ajout de 1 ml de KCN 1 M.
- Filtration pour éliminer les précipités éventuels.
- Fixation des éléments sur résine IRA-400 (0.1 g) par recyclage en continu pendant $\sim 2 \text{ h}$ (~ 10 passages).
- Comptage de la résine.

Pour les résultats figurant dans le tableau III-12 seuls les éléments ayant des activités voisines (sur 2 échantillons) sont pris en compte.

Tableau III-12

Comparaison de l'activité spécifique de quelques
éléments présents dans le sérum sanguin
Temps de comptage : 2000 sec.

	Monitrol I		Monitrol II (pathologique)		Valeurs moyennes (120,121)
Cu	97	70	57	66	0.9 $\mu\text{g/g}$
La	66	53	-	-	13 $\mu\text{g/g}$
Sc	94	76	98	113	-
W	44	60	42	53	10^{-3} $\mu\text{g/g}$

III-3-5 Discussion des résultats obtenus

Dans le cas des analyses de l'eau du lac Léman un essai d'interprétation des résultats peut être fait sur la base des figures III-6 a), b), c), d) et e) où la variation de la concentration respective de chaque élément en fonction des périodes de l'année est mise en évidence. Pour comparer ces graphiques les concentrations sont normalisées par **rapport** à leur valeur maximum (100 %). Précisons que les échantillons ont été prélevés en surface (~ 20 cm de profondeur) à un endroit où la profondeur du lac est d'environ 2 mètres.

Il ressort de ces graphiques que les fluctuations au cours de l'année sont importantes. Pour les éléments étudiés, elles varient d'un facteur 5 (Cr) à 40 (Au). Ceci nous amène à calculer une moyenne annuelle (cf. tableau III-5 p.102) et à déterminer l'ordre de grandeur des fluctuations.

Examinons maintenant la fréquence et la période de ces variations en considérant quelques groupes d'éléments parmi lesquels une corrélation apparaît.

Ag - Au - Hg

La concentration de ces éléments présente une valeur maximum en novembre, puis diminue jusqu'en février où elle augmente pour atteindre un maximum pendant les mois de mars à mai, suivant les éléments. Pendant l'été il y a rechute jusqu'en automne où une légère augmentation s'ammorce. Les variations apparaissent donc comme biannuelles avec deux cycles dont les périodes sont différentes :

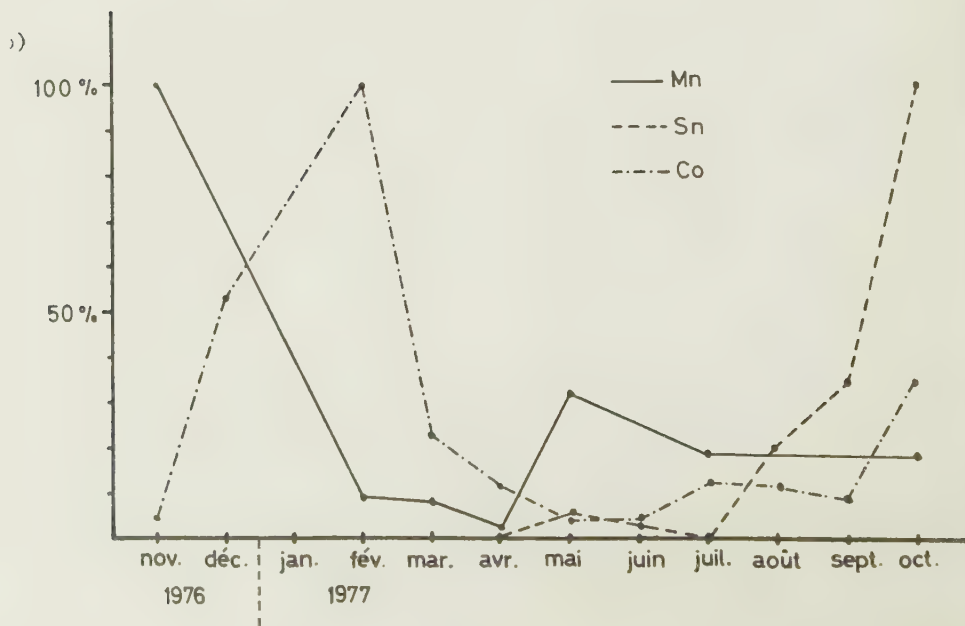
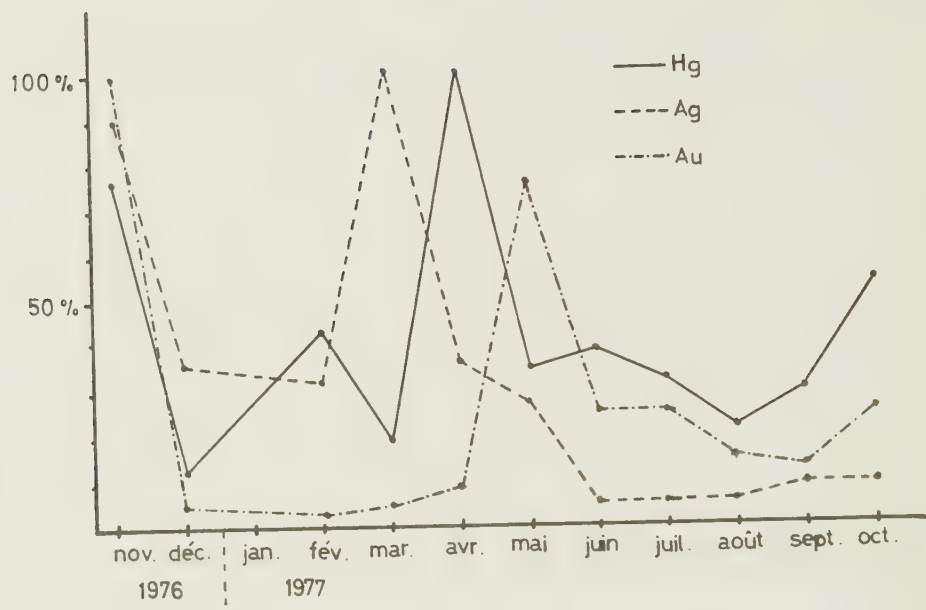
	hiver-printemps	été-automne
Ag	3 mois	8 mois
Au	4 mois	7 mois
Hg	5 mois	6 mois

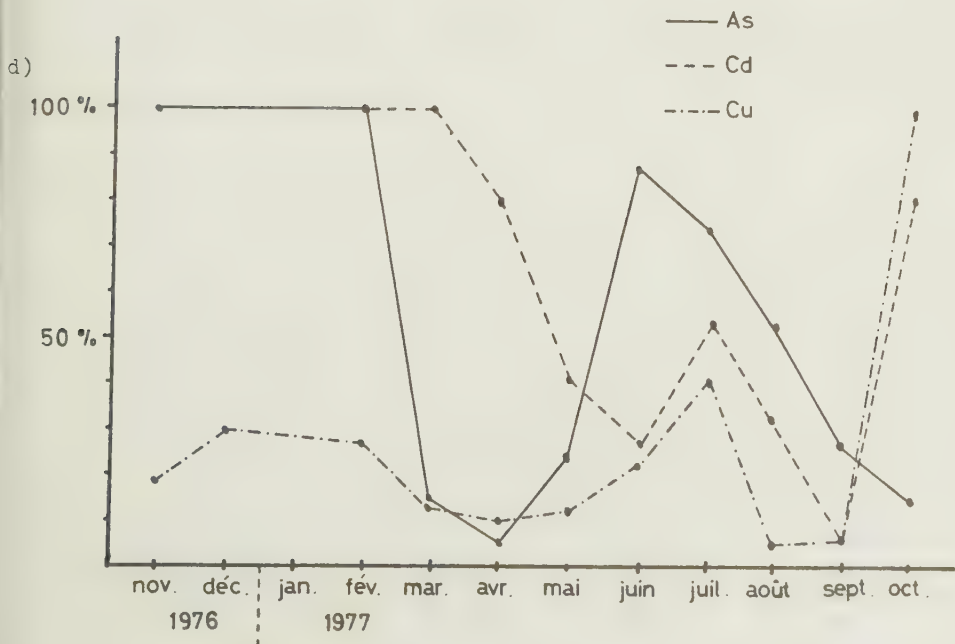
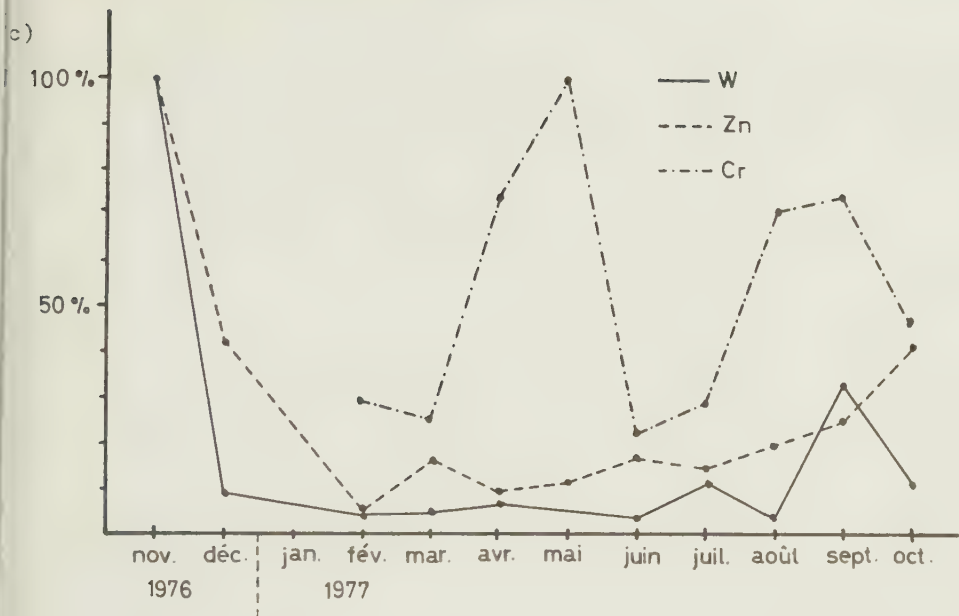
Co - Mn - Sn - W - Zn

Ces éléments ne présentent qu'un seul cycle annuel avec des valeurs maximum pendant l'hiver et relativement faibles, et constantes pendant le printemps et l'été.

As - Cd - Cu

Le comportement de ce groupe d'éléments est à peu près analogue à celui de Ag - Au - Hg. Le maximum observé en hiver est de plus longue durée et l'augmentation estivale est plus faible, et décalée vers les mois plus chauds (juin, juillet).





Cr

Le comportement du chrome apparaît différent des autres éléments, en présentant 2 maximums de concentration en mai et en septembre, alors que les valeurs hivernales sont faibles.

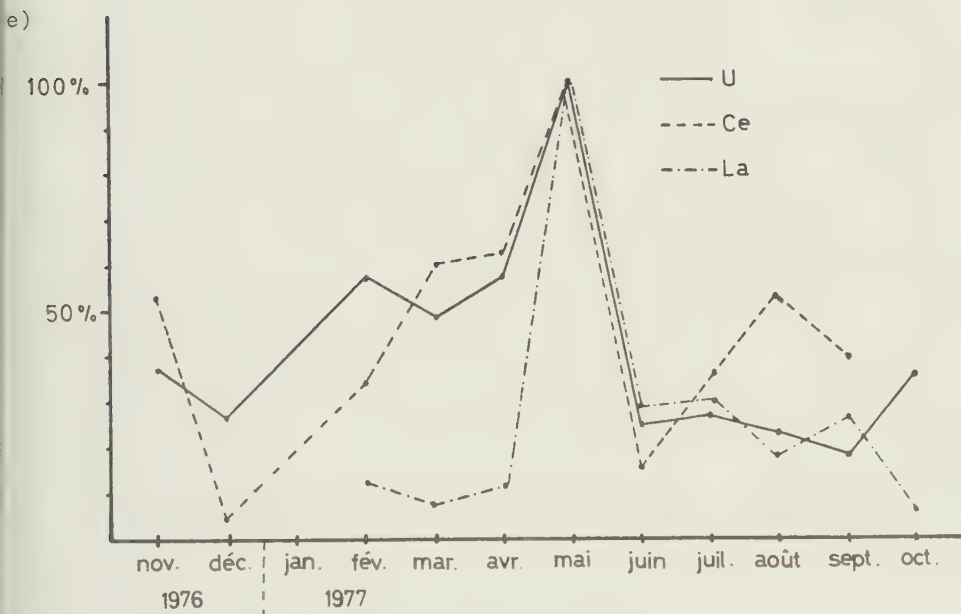
La - U

Pour ces deux éléments un seul maximum apparaît en juin, et pendant les mois froids les valeurs restent basses. La parfaite corrélation entre l'uranium et le lanthane toutefois peut donner à penser que le lanthane est un produit de fission de l'uranium. Il n'en est rien car des préconcentrations sur résine Dowex A-1, où la fixation de l'uranium est mauvaise (peu reproductible) ont montré que la présence du lanthane était totalement indépendante de la quantité d'uranium présente.

Une corrélation apparaît également avec le cérium; pour cet élément aucune expérience n'a permis de mettre en évidence s'il s'agissait d'un produit de fission de l'uranium ou d'un produit d'activation (^{143}Ce). Cependant en considérant son abondance naturelle et ses propriétés nucléaires tout porte à croire qu'il s'agit d'un produit de fission, c'est pourquoi cet élément ne figure pas dans le tableau III-5 de la page 102.

Les conditions météorologiques variant d'une année à l'autre, les rythmes et les périodes de variations peuvent chan-

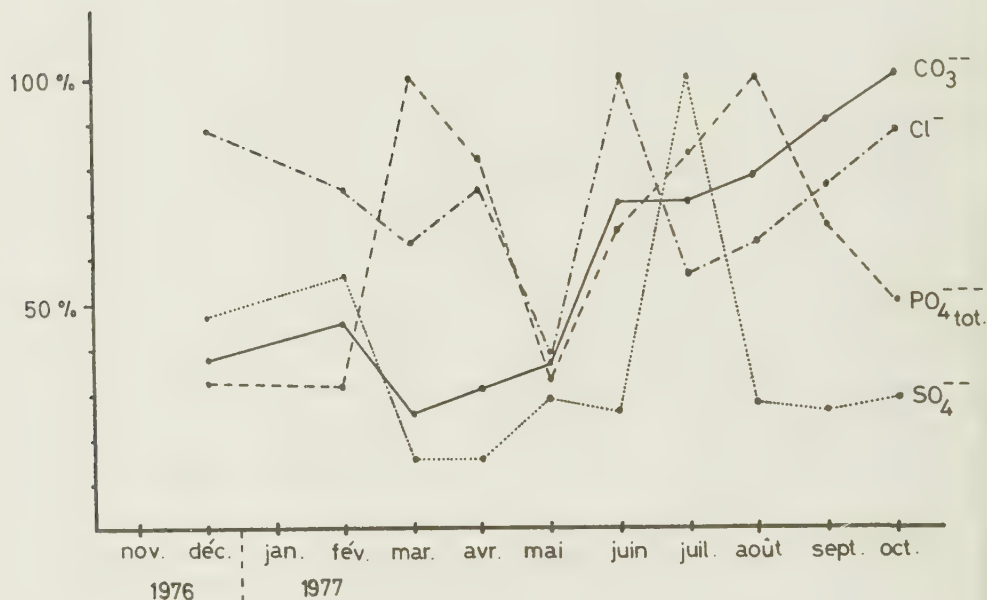
ger, ce qui peut expliquer, que pour certains éléments les valeurs des concentrations à la fin de l'automne soient différentes de celles de l'année précédente.



Les variations de concentration des principaux anions complexants : CO_3^{--} , SO_4^{--} , PO_4^{---} , Cl^- ont été déterminées (appareillage + réactifs : HACH, Iowa USA) et sont présentées sur la figure III-7. D'autres paramètres physico-chimiques (température, pH, conductibilité, O_2 dissout, potentiel ox/red) ont également été établis. Cependant aucune relation claire n'apparaît entre ces différents paramètres et la variation des concentrations des éléments traces étudiés.

Figure III-7

Variation saisonnière de la concentration des principaux anions complexants dans l'eau du lac Léman



Remarque

Les interprétations faites ci-dessus ne constituent qu'une approche du problème de la corrélation entre la concentration des éléments traces en solution, et demandent à être confirmées dans les années à venir. En effet les quelques 100 analyses réalisées sur une période d'une année sont insuffisantes pour établir avec certitude des conclusions.

Pour déterminer l'origine de ces fluctuations une analyse globale du milieu lacustre est nécessaire : biomasse, sédiments, suspensions ..., travail qui dépasse le cadre de cette thèse.

En résumé , cette discussion montre qu'il existe des corrélations grossières entre la concentration des éléments traces en solution dans l'eau du lac et le rythme des saisons. Ces éléments dissous peuvent se classer en deux groupes suivant qu'ils présentent un ou deux cycles par année.

Généralement les concentrations maximums sont atteintes en hiver et à la fin du printemps.

Pour affiner l'analyse il s'agirait d'effectuer des relevés sur une plus longue période, ce qui est en cours actuellement. Cependant, les résultats obtenus montrent que les techniques mises au point permettent une étude approfondie des eaux douces naturelles.

Partie IV

Traitement des spectres X et gamma

Cette dernière partie est consacrée à l'étude du traitement des spectres obtenus au moyen d'un analyseur multicanaux, qui nous permettra l'identification des radioisotopes formés et ainsi de déterminer la masse des éléments présents dans la matrice.

Introduction

Bon nombre de programmes ont été proposés pour le traitement des spectres gamma complexes (122-126, 131). Cependant l'utilisation de ces programmes exige d'importantes modifications chaque fois qu'il s'agit de les adapter à l'appareillage et aux exigences personnelles. Il apparaît alors comme plus simple et plus rapide d'en concevoir un nouveau en fonction des problèmes posés.

Les deux programmes que nous avons mis au point pour traiter des spectres X (basses énergies) et γ ne prétendent pas être aussi performants que les programmes cités ci-dessus en référence, notamment au niveau du traitement mathématique des données (lissage de courbe, intégrales, statistiques etc...). Cependant, comme les performances des programmes traitant des spectres obtenus au moyen de détecteurs semi-conducteur ne sont pas, et de loin, proportionnelles à la sophistication du traitement mathématique, les deux programmes ont été conçus de manière beaucoup plus simple, tout en assurant une qualité des résultats suffisante pour l'analyse par activation neutronique.

IV-1 Généralités sur l'analyse quantitative

En simplifiant à l'extrême on peut dire que l'équation sur laquelle repose l'analyse quantitative est :

$$A = k m$$

où A est l'activité mesurée et m la masse d'un élément déterminé. La constante de proportionnalité k reliant A et m étant déterminée en irradiant un standard où m est connu. Pour maintenir k constant, et permettre une analyse quantitative, plusieurs conditions sont à respecter :

- l'activité résultante A doit être le signal net (sans interférence : bruit de fond ou superposition de pics);
- les conditions d'irradiation des échantillons et des standards doivent être absolument identiques (même flux de neutrons);
- la géométrie de comptage doit être la même pour tous les échantillons;
- le facteur k doit être déterminé à partir d'échantillons de même nature, et pour des temps de décroissance identiques afin de minimiser les pertes de comptage dues au temps mort de l'électronique (chaîne de comptage).

La plupart des problèmes cités ci-dessus peuvent être résolus en adaptant les conditions d'irradiation et de comptage. Le point le plus délicat est d'obtenir l'activité nette spécifique de chaque élément dans un spectre complexe. La discrimination qualitative des photopics est grandement facilitée par l'emploi

de détecteurs semi-conducteurs dont l'excellente résolution permet de réduire les risques de chevauchement des photopics. Ceci a notamment permis de réduire la taille et la complexité des programmes, en simplifiant les routines qui permettent de différencier la contribution respective des différents pics dans l'intégrale (surface totale) d'un photopic complexe.

Ainsi en dehors du côté pratique (gain de temps, reproductibilité du traitement etc...) la fonction principale du programme est de déterminer la contribution du bruit de fond dans les intégrales totales.

IV-2 Description des programmes

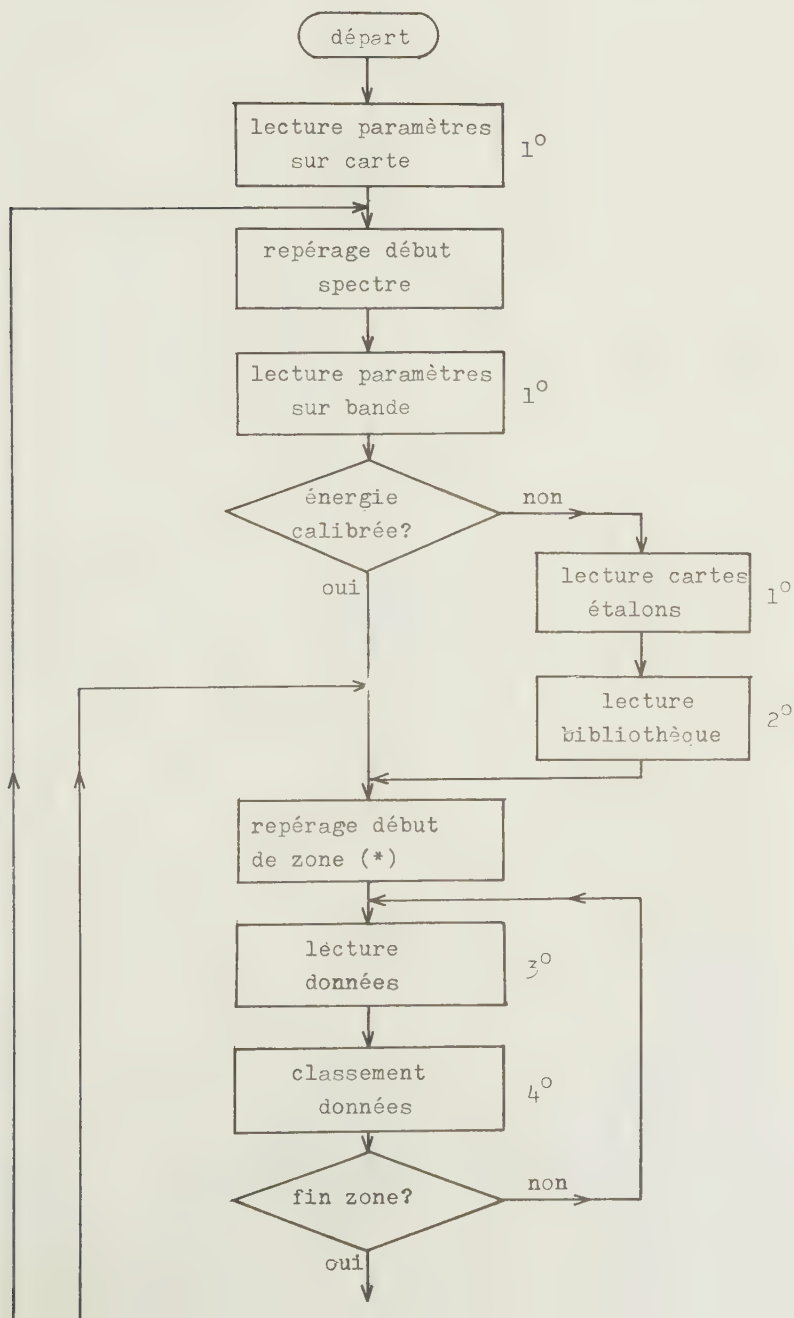
Les deux programmes développés GELI pour les spectres Y et BLANX pour les spectres X ont été écrits en FORTAN IV, et sont analogues, seuls certains critères changent notamment ceux fixant les limites des pics, les sommets des pics, la présence ou non de pics interférant etc

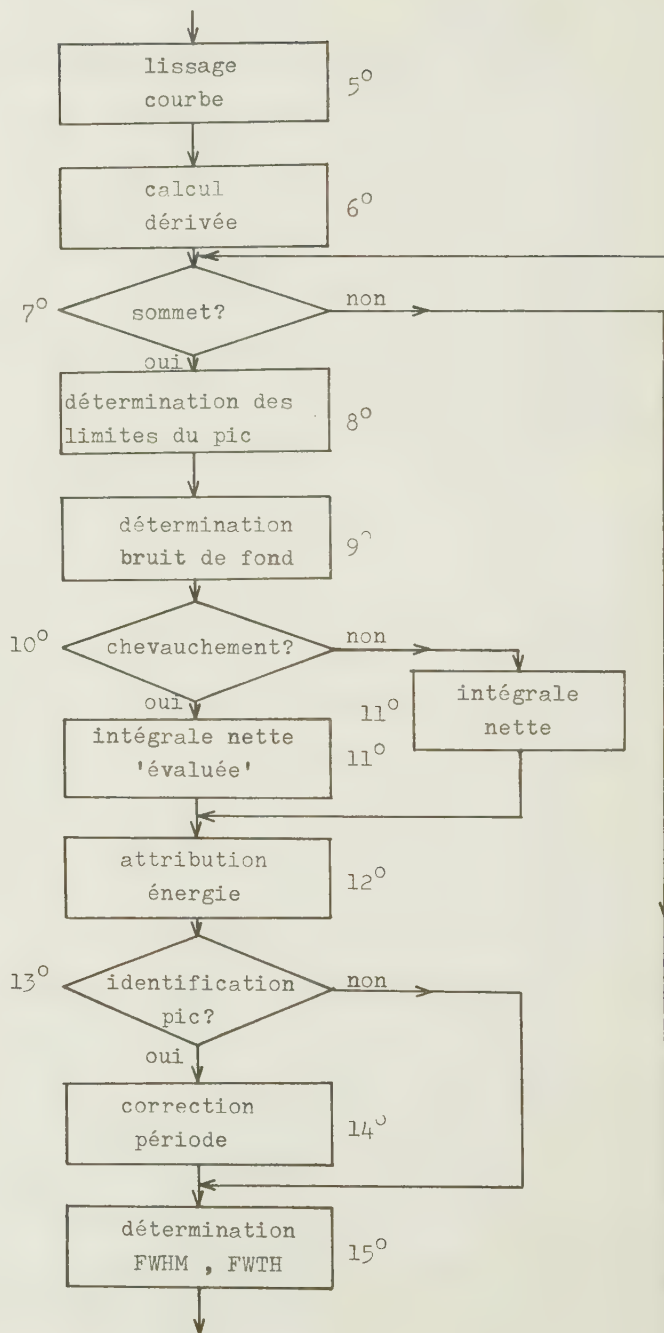
Les programmes sont conçus de manière à traiter des bandes papier sur lesquelles les données (adresses et contenus des canaux) sont déjà prétraitées manuellement sur l'écran de l'analyseur multicanaux : seules les zones intéressantes du spectre sont considérées (zones de surbrillance définies sur l'écran). Les bandes papier sont ensuite lues sur un lecteur optique pour être traitées sur un ordinateur NOVA 840 (capacité 32 K). Chaque programme occupe environ 16 K mémoire et peut analyser des spectres jusqu'à 2048 canaux.

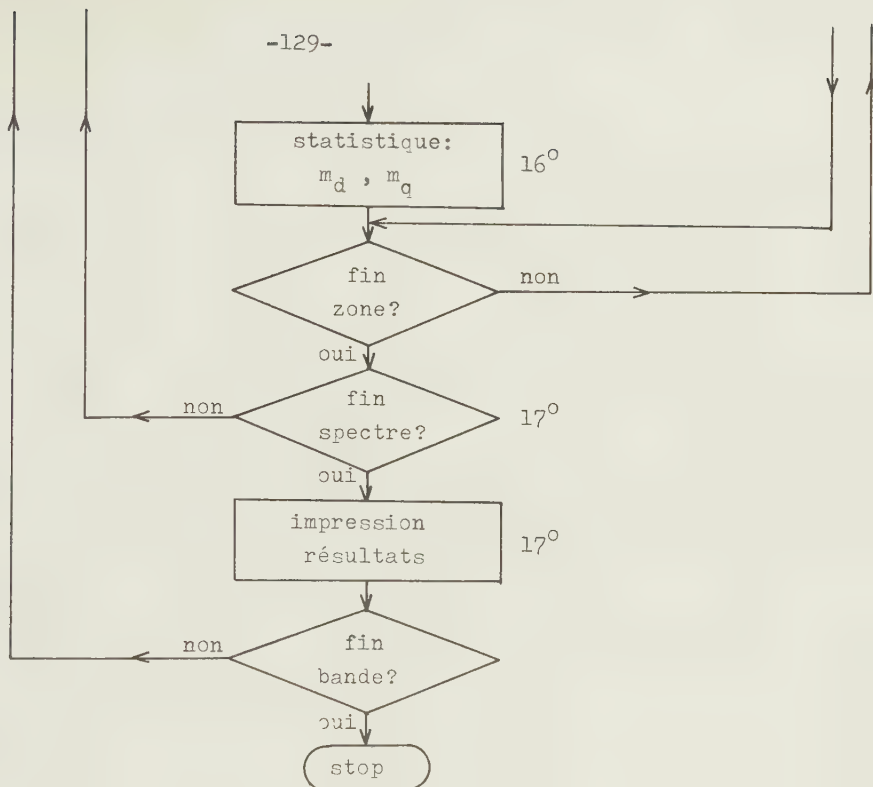
Pour les deux programmes l'organigramme donné sur la figure IV-1 a été respecté.

Figure IV-1

Organigramme des programmes GELI et BLANX







Décrivons chaque étape de l'organigramme.

1^o Lecture carte paramètres

Une première carte a comme fonction de définir les paramètres suivants :

- nombre de cartes constituant la bibliothèque
(cf. point 2^o)
- le nombre de lissages de courbe désiré
(cf. point 6^o); ce nombre est déterminé expérimentalement (2 pour Υ et 10 pour X)
- correction de période sur les pics identifiés
(option : oui-non)
- valeur minimum des intégrales à considérer (à déterminer expérimentalement en fonction du type d'échantillon).

Une série de cartes suit pour définir l'étalonnage en énergie du spectre. Pour chaque pic étalon correspond une carte sur laquelle son adresse et son énergie figurent (généralement 5 pics sont considérés, couvrant toutes les plages d'énergies, cf. point 12^o). Les autres paramètres comme le temps de comptage et de décroissance ainsi que, éventuellement, la référence de l'échantillon sont à déterminer au début de chaque spectre sur la bande papier (cf. figure II-2).

2^o Lecture bibliothèque

A chaque pic correspond une carte où figurent : l'élément, le radionuclide formé, l'énergie du pic, le type de raie (Υ , $X k_{\alpha 1}$, $X k_{\alpha 2}$, Pb-X fluorescence etc ...), l'intensité

Figure IV-2

a) Forme des données sortant de l'analyseur multi-
canaux (histogramme)

```

1:
2:
3:T 00500 }
4:N 00000 } paramètres < T : temps de comptage [sec]
5:P 00000 } S : temps de décroissance [min]
6:S 00044 }
7:00052 *00531 *00588 *00585 *00621
8:00056 *00748 *01212 *01484 *01231 *00622 *00588 *00635 *00684 } zone I
9:00064 *01061 *01102 *01814 *01235 *00788 *01521 *01360 *00681 }
10:00072 *00854 *00796 *00834 *01357 *00768 *00611 *00682 *00507 }
11:00080 *00490 *00514
-----
12:00093 *00473 *00451 *00513
13:00096 *00567 *01052 *00702 *00485 *00717 *01502 *00983 *00985 } zoneII
14:00104 *01574 *00504 *00406 *00417 *00380 *00377 *00407 *00393 }
15:00112 *00414 *00462 *00608 *00590 *00445 *00411 *00480 *00456 }
16:00120 *00407 *00393 *00376 *00394 *00368 *00342 *00382 *00385 }
17:00128 *00332 *00376 *00395 *00659 *01221 *00531 *00411 *00433 }
18:00136 *00348 *00415 *00681 *00525 *00336 *00370 *00345 *00334 }
19:00144 *00349 *00341 *00335 *00342 *00354 *00308
-----
20:00215 *00370
21:00216 *00343 *00363 *00347 *00576 *00691 *00392 *00331 *00354 } zoneII
22:00224 *00328 *00316 *00621 *00580 *00346 *00301 *00322 *00328 }
23:00232 *00328
-----
adresses      contenus      :
canaux

```

b) Exemple de bibliothèque (spectre X)

élément	énergie [KeV]	raie	intensité	code'	période [jour]	code'
CO 60-M	6.93	CO K-A 1&A 2	150	1	0.7292E -2	1
CU 64-M	7.47	NI K-A 1&A 2	150	2	0.5333E 0	1
CO 60-M	7.65	CO K-B 1 0	16	1	0.7292E -2	2
ZN 65	8.04	CU K-A 1+A 2	150	17	0.2450E 3	1
CU 64-M	8.26	NI K-B 1 0	17	2	0.5333E 0	2
ZN 69-M	8.64	ZN K-A 1&A 2	150	3	0.5750E 0	1
ZN 65	8.90	CU K-B 1 0	17	17	0.2450E 3	2
GE 71	9.24	GA K-A 1+A 2	150	19	0.1140E 2	1
ZN 69-M	9.60	ZN K-B 1 0	18	3	0.5750E 0	2
GE 71	10.20	GA K-B 1 0	19	19	0.1140E 2	2
BR 80-M	11.92	BR K-A 1&A 2	150	4	0.1875E 0	1
BR 80-M	13.30	BR K-B 1 0	21	4	0.1875E 0	2
U 239	13.90	NP L-A 0 0	110	5	0.1632E -1	2
NP 239	14.20	PU L-A 0 0	110	6	0.2350E 1	2
U 239	16.80	NP L-B 2 0	60	5	0.1632E -1	2
NP 239	17.20	PU L-B 2 0	60	6	0.2350E 1	2
U 239	17.70	NP L-B 1 0	80	5	0.1632E -1	2
NP 239	18.30	PU L-B 1 0	80	6	0.2350E 1	2
U 239	20.80	NP L-C 0 0	40	5	0.1632E -1	2
NP 239	21.40	PU L-C 0 0	40	6	0.2350E 1	2
BR 80-M	37.00	0 0 0	0	4	0.1875E 0	3
EU 152	39.52	SM K-A 2 0	53	7	0.4572E 4	2
EU 152	40.12	SM K-A 1 0	100	7	0.4572E 4	2
SM 153	40.90	EU K-A 2 0	53	13	0.1900E 1	2
SM 153	41.54	EU K-A 1 0	100	13	0.1900E 1	2
:	:	:	:	:	:	:

relative et la période du radioisotope. (cf. figure IV-2). Les bibliothèques (cf. fig IV-2) n'étant pas complètes il est bon de les adapter aux échantillons à analyser. La capacité maximum de la bibliothèque est de 200 pics.

3° Lecture données zone par zone

Les données sortent de l'analyseur sous forme d'un histogramme : adresses et contenus des canaux. Les canaux sont groupés en zones préalablement définies (zones de surbrillance précédée d'un * sur l'histogramme) (cf. figure IV-2). La sortie de l'analyseur sur télétype est déjà formatée (cf. figure IV-2) et ce même format est conservé pour la perforation des bandes papier en code ASCII.

4° Classement des données dans matrice TAB

Les données sont classées zone après zone dans une matrice TAB (dimension 2048 x 2; adresse-contenu) dont les valeurs 'contenu' sont successivement modifiées à la suite des lissages successifs (cf. point 5°). Tous les calculs qui suivront : intégrale , bruit de fond, identification etc ... se feront par référence à cette matrice.

5° Lissage de courbe

La largeur des zones définies étant très variable (de 10 à plus de 100 canaux) seule une méthode de lissage utilisant un nombre restreint de points peut être utilisée afin de ne pas avoir des zones (frontières) non lissées trop importantes. Parmi les différentes méthodes proposées (127) l'ajustement par une méthode des moindres carrés décrite par **Stavitzky et Golay**

(128) a été retenue et appliquée à un système de 5 points. Pour un point d'adresse i et de contenu C_i la valeur D_i lissée vaut :

$$D_i = \frac{1}{35} \left[-3(C_{i-2} + C_{i+2}) + 12(C_{i-1} + C_{i+1}) + 17C_i \right]$$

Pour affiner le lissage plusieurs circonvolutions sont nécessaires, surtout pour les spectres X (~ 10 lissages) où la conversion canal-énergie est faible (1 canal $\cong 0.07$ KeV) ce qui donne des pics relativement larges (largeur à mi-hauteur = FWHM = 0.3 - 0.5 KeV). Les valeurs des contenus après lissages sont stockés dans la matrice TAB.

6° Calcul dérivée

La détermination de la dérivée 1^{ère}, DERIV, en chaque point i est déterminée selon la relation (129, 130) :

$$DERIV_i = \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{(C_{i+1} + C_{i-1})^2} \frac{1}{2}$$

Les valeurs $DERIV_i$ obtenues sont introduites dans un tableau DTAB (dimensions 2048 x 2; adresse-dérivée).

7° Détermination du sommet des pics

Une fois les tableaux TAB et DTAB remplis chaque zone est examinée séparément dans le sens croissant des énergies pour repérer les sommets de pics. Un sommet est détecté en i si les trois conditions suivantes sont remplies :

- le signe de la dérivée passe de positif en $i-1$ à négatif en $i+1$.
- la différence entre les dérivées des canaux adjacents à i ($DERIV_{i-1} - DERIV_{i+1}$) doit être

supérieure à une certaine valeur déterminée expérimentalement (pour γ : 1.9 ; pour X : 0.9).

- le contenu C_i de i doit avoir la valeur maximum entre C_{i-3} et C_{i+3} .

Les maximums détectés sont consignés dans une matrice PIC. La détermination du canal ' sommet ' se fait au canal près, une plus grande précision se révèle inutile car la stabilisation de la chaîne de comptage n'est plus suffisamment bonne (fluctuation de la conversion adresse-énergie de ± 0.5 canal) et de plus la précision des valeurs d'énergie données dans les tables (142, 143) est rarement meilleure.

8° Détermination des limites du pic

Une investigation à partir du sommet du pic sur les flancs gauche et droit permet de déterminer les limites du pic lorsque la somme des deux dérivées précédant (succédant) le point considéré devient inférieure pour le flanc gauche (supérieure pour le flanc droit) à une valeur déterminée expérimentalement ($\gamma \pm 1.8$; $X \pm 1.0$)

9° Détermination du bruit de fond

Lorsque la présence d'un pic adjacent n'est pas détectée (variation importante de la dérivée) et que la largeur de la zone le permet, le bruit de fond est "moyenné" sur 4 canaux de part et d'autre des limites du pic. Le bruit de fond moyen par canal BF_g (gauche) et BF_d (droit) est déterminé séparément.

Pour les spectres obtenus grâce à l'emploi de détecteurs semi-conducteur l'hypothèse d'une variation linéaire du

bruit de fond sous le pic est bonne (132, 133). Ainsi l'équation décrivant la variation du bruit de fond est déterminée de manière à connaître la contribution du bruit de fond pour chacun des canaux constituant le pic, ceci sera utile pour la détermination des largeurs à mi-hauteur (FWHM) et au dixième de la hauteur (FWTH) (cf. point 15°).

10° Chevauchement de pics

Un chevauchement de pics est détecté selon les critères suivant :

- les limites gauche et droite du pic sont asymétriques par rapport au canal central (maximum), une tolérance de 1.8 est acceptée;
- à l'intérieur de l'asymétrie tolérée la valeur des dérivées varie brusquement;
- la valeur du bruit de fond de la partie droite BF_d (gauche BF_g) est, de beaucoup, inférieure au bruit de fond de la partie gauche BF_g (droite BF_d) :

$$BF_d (g) < BF_g (d) - 3 \sqrt{BF_g (d)}$$

11° Calcul de l'intégrale nette du pic

La largeur des zones ne permettant pas d'ajuster (cf. point 5°) une courbe de Gauss modifiée (134) au pic, l'intégration de la surface A du pic se fait de manière digitale (135, 136) par simple addition du contenu de chaque canal puis déduction du bruit de fond moyen selon :

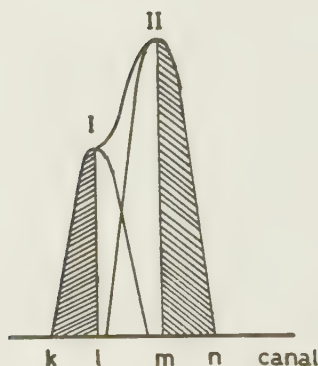
$$A = \sum_{i=\text{gauche}}^{i=\text{droite}} C_i - \frac{1}{2} (BF_g + BF_d) (i_{\text{droit}} - i_{\text{gauche}} + 1)$$

Lors d'interférences entre pics l'intégrale est calculée en doublant la valeur de l'intégrale de la moitié du pic non altérée par le chevauchement (hypothèse du pic symétrique) et le bruit de fond est calculé par rapport à la limite de ce même flanc (cf. figure IV-2).

Le cas d'un triplet n'est pas envisagé (cas très rare).

Figure IV-2

Détermination de l'intégrale nette de pics I et II lors d'un chevauchement



l = canal de contenu maximum
du pic I

m = canal de contenu maximum
du pic II

$$A(I) = 2 \sum_{i=k}^{i=l-1} C_i + C_l - BF_k (2(l-k) + 1)$$

$$A(II) = 2 \sum_{i=m+1}^{i=n} C_i + C_m - BF_n (2(n-m) + 1)$$

12° Attribution d'énergie

La conversion canal (adresse) -énergie n'étant pas constante sur tout le spectre, il est nécessaire de subdiviser le spectre en zones d'énergies. Pour les spectres X les pics de ^{241}Am (KeV : 11.9 ; 17.8 ; 26.35 ; 59.5) et de ^{57}Co (KeV : 122) sont pris comme références. Pour les spectres γ un mélange de $^{154-152}\text{Eu}$ (KeV : 122 ; 344 ; 779 ; 964 ; 1408) est utilisé.

L'adresse et l'énergie des pics étalons sont fixées sur les cartes paramètres au début du programme (cf. point 1°). Pour chaque zone d'énergie l'équation de la droite de conversion adresse-énergie est déterminée.

13° Identification des radionuclides

L'identification se fait par comparaison des énergies de la bibliothèque (cf. point 2°) et celles déterminées sur le spectre. Une marge de tolérance est fixée : ± 1 KeV pour γ et ± 0.03 KeV pour les X.

14° Correction de périodes (option)

Pour les pics dont l'attribution qualitative a été faite, une normalisation des intégrales nettes par rapport à un temps de décroissance nul est possible selon la formule :

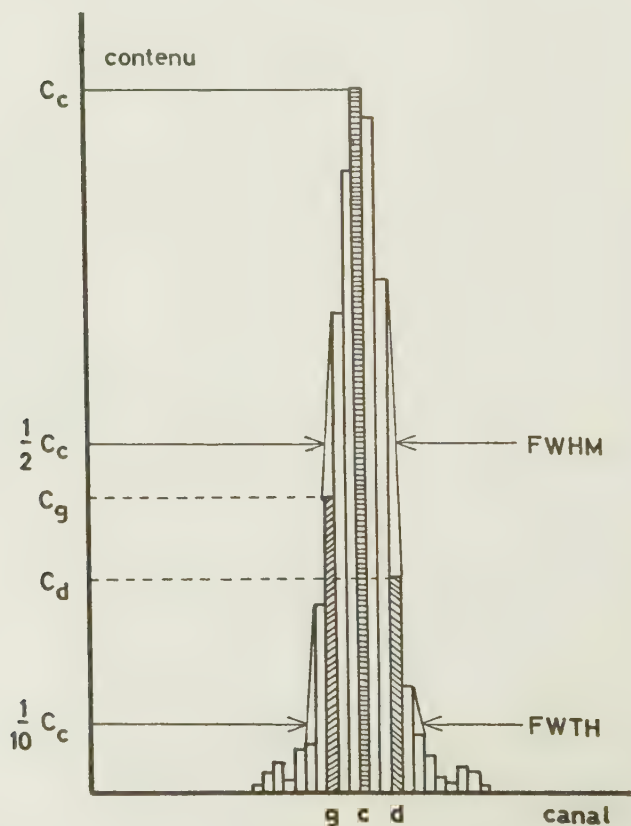
$$A_0 = A e^{0.693 \cdot t_{\text{déc.}} / T}$$

15° Détermination des largeurs à mi-hauteur : FWHM
et au dixième de la hauteur : FWTH

Le contenu net C_i de chaque canal i est calculé (cf. point 9°) pour déterminer la largeur du pic à la moitié et au dixième de la hauteur. Pour affiner le résultat et tenir compte des fractions de canaux de part et d'autre de la largeur du pic la formule appliquée (137) en considérant le schéma de la figure IV-3 est la suivante :

Figure IV-3

Détermination de la largeur à mi-hauteur et au dixième de la hauteur (FWHM - FWTH)



largeur à mi-hauteur KeV :

$$FWHM = \left[\frac{C_{g+1} - \frac{1}{2} C_c}{C_{g+1} - C_g} + \frac{C_{d-1} - \frac{1}{2} C_c}{C_{d-1} - C_d} + (d - g - 1) \right] k_{c/e}$$

où : $k_{c/e}$ est le facteur de conversion canal/énergie.

Pour la largeur au dixième de la hauteur FWHM, g et d sont déterminés avec $\frac{1}{10} C_c$.

16° Statistique

La comparaison des valeurs de l'intégrale nette, du bruit de fond et de la largeur de la base du pic va permettre de déterminer la signification d'un pic. Les limites sont calculées au moyen des formules empiriques utilisées dans le programme GAMANL (129, 130), les valeurs obtenues coïncident bien avec celles utilisant les formules de Currie (138, 139) et appliquées à l'analyse par activation par Rogers (140).

Les limites suivantes sont calculées :

- Le signal net minimum détectable m_d est considéré comme étant :

$$A > 2 \sqrt{BF} \quad \text{où } BF \text{ est le bruit de fond total sous le pic.}$$

- Une détermination quantitative est possible si l'intégrale nette est plus grande que le double de la déviation standard du bruit de fond :

$$A > 2 \sigma$$

où :

$$C = \sqrt{\frac{BF}{n} \left(n + \frac{1}{3} n^2 \right)} \quad \text{avec } n = \text{largeur du pic [canaux]}$$

Dans ce cas la limite de détection quantitative m_q est déterminée par :

$$m_q = 2 \sqrt{6 BF}$$

Les limites déterminées ci-dessus ne sont pas restrictives au niveau du programme : tous les pics sont considérés même ceux inférieurs à ces limites. Ce n'est qu'au dépouillement manuel des résultats issus du programme (cf. figure IV-4) que nous en tiendrons compte.

17° Fin de spectre - Fin de bande

Une zone définie à une adresse supérieure à 2040 (max. 2048) détermine la fin du spectre et ordonne l'impression de tous les résultats acquis lors de toutes les étapes du programme (cf. figure IV-4) :

- titres, paramètres,
- numéro, adresse, énergie du pic; (nombre de canaux à gauche et à droite du sommet),
- si attribué : nom du nuclide, élément, intensité relative de la raie, période,
- intégrale nette,
- bruit de fond; (nombre de canaux à gauche puis à droite considérés pour déterminer le bruit de fond moyen),

SPECTRE NO = ***** X-RAY ***** DETECTEUR HP-GE ***** DATE *****

TEMPS D IRRADIATION ***** SORTIE ***** DATE *****
TEMPS DECREOISSANCE (MINUTES) 15. *****
TEMPS COMPTAGE (SECONDES) 1000. *****
POSITION ECHANTILLON *****
NOMBRE DE LISSAGES = 10 *****

LES PICS DONT L INTEGRALE EST INFERIEURE A 20. SONT IGNORES

PIC	CANAL	ENERGIE (CAN.) KEV	X-RAY	ELEMENT	INT 0/0	PERIODE JOURS	INTEGRALE *(NB CAN BF)	BF	FWHM	FWTH	MD	MO
1	72	*(18) *(11+ 6)	7.50 NI K-A 1&A 2	CU 64-M	150	0.533	*(6) *(4+ 2)	3357.*	0.52066	1.19662	115.80	283.80
2	85	*(14) *(4+ 9)	8.27 NI K-B 1	CU 64-M	17	0.533	*(4) *(2+ 2)	2221.*	1.09502	2.48613	94.20	230.80
3	147	*(12) *(5+ 6)	11.94 BR K-A 1&A 2	BR 80-M	150	0.187	*(5) *(4+ 1)	1363.*	1.16219	2.24731	73.80	180.80
4	186	*(18) *(10+ 7)	14.27 PU L-A 0	NP 239	110	2.350	*(6) *(2+ 4)	1780.*	0.64131	1.61745	84.30	206.60
5	235	*(15) *(6+ 8)	17.25 PU L-B 2	NP 239	60	2.350	*(7) *(4+ 3)	1428.*	1.55959	2.35137	75.50	185.10
6	253	*(15) *(6+ 8)	18.33 PU L-B 1	NP 239	80	2.350	*(7) *(3+ 4)	1368.*	0.63815	1.31648	79.20	181.20

- FWHM, FWTH,

- statistique : m_d , m_c .

Lorsqu'un autre spectre (de même type X ou γ) suit sur la bande papier toutes les matrices (TAB, DTAB , PIC etc...) sont remises à zéro et le programme reprend en point 3°. Dans le cas contraire le programme s'arrête.

Tous les résultats figurant dans ce travail ont été obtenus grâce à l'utilisation des programmes BLANX et GELI décrits ci-dessus. Pour une analyse plus complète un listing du programme BLANX se trouve en annexe.

Ces deux programmes ont été testés par Voldet (141) pour l'analyse de spectres obtenus pour la détermination de terres rares dans les roches, où pour les spectres X des interférences de pics apparaissent. Les excellents résultats obtenus ont confirmé la fiabilité des programmes.

Résumé :

Quatre méthodes de préconcentration sur résines échangeuses d'ions ont été mises au point pour l'analyse par activation neutronique, d'éléments traces en solution dans les eaux douces.

Ces méthodes conduisent à une excellente décontamination en éléments interférants et permettent de déterminer jusqu'à 15 éléments simultanément sur le même échantillon, ceci avec une bonne sensibilité et précision.

Les valeurs de 'blanc' sont raisonnables et les résultats obtenus après l'étude de l'eau du lac Léman pendant une année concordent parfaitement avec ceux publiés par d'autres auteurs lors de l'étude d'un même milieu.

Annexe

Listing du programme BLANX destiné au traitement des spectres de basses énergies

Remarque:

Le programme GELI étant une version simplifiée de BLANX, seul le listing de ce dernier figure en annexe.

```

1*      C
2*      C      DEPOUILLEMENT DE SPECTRE X
3*      C
4*      C      LECTURE BANDE PAPIER DE CARACTERES PRECEDES DUN *
5*      C
6*      INTEGER CANDRO,CANGAU
7*      INTEGER LISS,NLISS
8*      INTEGER ENER
9*      INTEGER AI,S,P,O,COMPT,PIC
10*     INTEGER CANBGR
11*     INTEGER VA,VB,VC,VD,VE,VF
12*     INTEGER TVA,TVB
13*     REAL DTAB,DERJ
14*     REAL MQ,MD
15*     REAL K,L,M
16*     REAL INTEG,INTEGD,INTEGG,BGRFIX,INDINT
17*     REAL INTNET
18*     REAL ILIMIT
19*     DIMENSION ANOM(100,6),ENER(100,6),FENER(100),PER(100)
20*     DIMENSION PIC(100)
21*     DIMENSION AI(9),ISTAR(9)
22*     DIMENSION TAB(2048),DTAB(2048)
23*     DATA 1ST/2H* /
24*     DATA 11/2HT /
25*     DATA 12/2HS /
26*     DATA 13/2HF /
27*     READ(9,101)IR,LISS,ILIMIT,IPERI
28*      C
29*      C      LECTURE CARTES ETALONS
30*      C
31*     READ(9,206)VA,WA
32*     READ(9,206)VB,WB
33*     READ(9,206)VC,WC
34*     READ(9,206)VD,WD
35*     READ(9,206)VE,WE
36*     READ(9,206)VF,WF
37*      C
38*      C      LECTURE BIBLIOTHEQUE
39*      C
40*     DO 200 IJ=1,IR
41*     READ(9,204)IH,AD,IE,AF,FA,AG,AH,AJ,IG,AE,ID,IC,EG,IB
42*     ANOM(IJ,1)=AD
43*     ANOM(IJ,2)=AF
44*     ANOM(IJ,3)=AG
45*     ANOM(IJ,4)=AE
46*     ANOM(IJ,5)=AH
47*     ANOM(IJ,6)=AJ
48*     ENER(IJ,1)=IE
49*     ENER(IJ,2)=IG
50*     ENER(IJ,3)=ID

```

```

51*      ENER(IJ,4)=IC
52*      ENER(IJ,5)=IB
53*      ENER(IJ,6)=IH
54*      FENER(IJ)=FA
55*      PER(IJ)=EG
56*      200 CONTINUE
57*      400 CONTINUE
58*      DO 300 J=1,2048
59*      TAB(J)=0.
60*      300 DTAB(J)=0.
61*      91 READ(13,104,END=1805)I,TCOMP
62*      IF(I.EQ.13) GO TO 183
63*      IF(I.NE.11) GO TO 91
64*      92 READ(13,104)I,TDEC
65*      IF(I.NE.12) GO TO 92
66*      WRITE(6,106)TDEC,TCOMP,LISS,ILIMIT
67*      IF(IPER1.NE.1) GO TO 93
68*      WRITE(6,205)
69*      93 WRITE(6,122)
70*      JZONE=1
71*      NPIC=0
72*      COMPT=1
73*      1 READ(13,100) AI(1),(ISTAR(I),AI(I),I=2,9)
74*      JADR=AI(1)
75*      IF(JADR.EQ.0.)JADR=1
76*      J=JADR
77*      IF(COMPT.EQ.1.) GO TO 2
78*      5 CONTINUE
79*      IF(J.NE.JFIX) GO TO 4
80*      8 CONTINUE
81*      DO 130 I=2,9
82*      IF(ISTAR(I).NE.1ST) GO TO 130
83*      MI=AI(I)
84*      IF(MI.LT.1) MI=1
85*      AI(I)=MI
86*      TAB(J)=AI(I)
87*      J=J+1
88*      130 COMPT=COMPT+1
89*      JFIX=J
90*      GO TO 1
91*      2 JMIN=J
92*      JFIX=J
93*      GO TO 5
94*      4 JMAX=JFIX-1
95*      JZONE=JZONE+1
96*      JDPT=JMIN+2
97*      JFIN=JMAX-2
98*      C
99*      C      LISSAGE DE COURBE(5 POINTS)
100*      C
101*      NLISS=0
102*      139 CONTINUE
103*      IF(J.LE.3) GO TO 181
104*      IF(NLISS.EQ.LISS) GO TO 141
105*      DO 140 J=JDPT,JFIN
106*      K=TAB(J-2)
107*      L=TAB(J-1)
108*      M=TAB(J)
109*      NI=TAB(J+1)
110*      O=TAB(J+2)
111*      M=(17.*M+12.*(L+NI)-3.*(K+O))/35.
112*      IF(M.LT.1.) M=1.
113*      TAB(J)=M
114*      140 CONTINUE
115*      NLISS=NLISS+1.

```

```

116*      GO TO 139
117*      141 CONTINUE
118*      C
119*      C      CALCUL DERIVEE
120*      C
121*      JANF=JDPT-1
122*      JEED=JFIN+1
123*      DO 150 J=JANF,JEED
124*      B=TAB(J-1)
125*      C=TAB(J)
126*      D=TAB(J+1)
127*      DERIV=(D-B)/SORT(D*B)
128*      DTAB(J)=DERIV
129*      150 CONTINUE
130*      C
131*      C      REPERAGE SOMMET DU PIC
132*      C
133*      N=0
134*      JA=0
135*      J=JDPT
136*      JEND=JFIN
137*      JBEGIN=JDPT
138*      72 CONTINUE
139*      IF(J.LE.JBEGIN) GO TO 160
140*      IF(J.GE.JEND) GO TO 73
141*      E=TAB(J-2)
142*      D=TAB(J-1)
143*      A=TAB(J)
144*      B=TAB(J+1)
145*      C=TAB(J+2)
146*      IF(E.GT.D) GO TO 161
147*      IF(D.GT.A) GO TO 161
148*      IF(B.GT.A) GO TO 161
149*      IF(C.GT.B) GO TO 161
150*      GO TO 162
151*      161 DERA=DTAB(J)
152*      IF(DERA.LT.2.) GO TO 160
153*      70 CONTINUE
154*      IF(J.GE.JEND) GO TO 73
155*      A=TAB(J)
156*      B=TAB(J+1)
157*      C=TAB(J+2)
158*      IF(B.GT.A) GO TO 71
159*      IF(C.GT.A) GO TO 71
160*      162 JSTOP=J
161*      JA=JA+1
162*      N=N+1
163*      PIC(JA)=JSTOP
164*      STAA=(0.0026*FLOAT(JSTOP))+4.
165*      J=JSTOP+1FIX(STAA)
166*      IF(J.LT.JEND) GO TO 72
167*      71 J=J+1
168*      GO TO 70
169*      160 J=J+1
170*      IF(J.LT.JEND) GO TO 72
171*      73 CONTINUE
172*      C
173*      C      CALCUL ORDRE DE GRANDEUR BF (DPT. ET FIN ZONE)
174*      C
175*      J=JMIN
176*      A=TAB(J)
177*      B=TAB(J+1)
178*      BFDPT=(A+B)/2.
179*      J=JMAX
180*      A=TAB(J)

```

```

181*      D=TAB(J-1)
182*      BFFIN=(A+D)/2.
183*      BFDZON=(BFDPT+BFFIN)/2.
184*
185*      C      DETERMINATION LIMITES DU PIC
186*      C
187*      C      LIMITE FLANC GAUCHE
188*      C
189*      IF(JA.EQ.0) GO TO 1800
190*      DO 180 JA=1,N
191*      INDINT=0.
192*      IZQR=0.
193*      JSTOP=PIC(JA)
194*      STAA=(0.0026*FLOAT(JSTOP))+4.
195*      J=JSTOP
196*      JOPMIN=J-IFIX(STAA)
197*      CCTRE=TAB(J)
198*      INTEG=0.
199*      NBCL=0.
200*
201*      11 J=J-1
202*      IF(J.EQ.JMIN) GO TO 7
203*      IF(J.GE.JOPMIN) GO TO 40
204*      DERJ=DTAB(J)
205*      DERB=DTAB(J-1)
206*      DERS=DERJ+DERB
207*      IF(DERS.LT.1.) GO TO 7
208*
209*      C      INTEGRATION FLANC GAUCHE
210*      C
211*      40 NBCL=NBCL+1.
212*      INTEG=INTEG+TAB(J)
213*      GO TO 11
214*      7 CLIMIT=TAB(J)
215*      INTEGG=INTEG
216*      JGAUCH=J
217*      CLGAU=CLIMIT
218*      NBCANG=NBCL
219*      DERJ=DTAB(J)
220*      IF(JGAUCH.LT.JANF) GO TO 18
221*      IF(DERJ.GT.-1.) GO TO 22
222*      18 BGRD=TAB(J)
223*      CANBGR=1.
224*      GO TO 19
225*
226*      C      BRUIT DE FOND PARTIE GAUCHE
227*      C
228*      22 CANBGR=1.
229*      BGRD=TAB(J)
230*      IF(J.EQ.JMIN) GO TO 18
231*      DERJ=DTAB(J)
232*      DERB=DTAB(J-1)
233*      DERS=DERJ+DERB
234*      IF(DERS.GT.-2.) GO TO 12
235*      DERA=DTAB(J)
236*      DERB=DTAB(J-1)
237*      DERC=DTAB(J-2)
238*      DERSG=DERA+DERB+DERC
239*      BFCOMP=BFDPT+(3.*SQRT(BFDPT))
240*      IZQR=1.
241*      GO TO 19
242*      12 J=J-1
243*      CANBGR=CANBGR+1.
244*      BGRD=BGRD+TAB(J)
245*      DERJ=DTAB(J)
246*      DERB=DTAB(J-1)

```

```

246*      DERS=DERJ+DERB
247*      IF(DERS.LT.-1.) GO TO 19
248*      IF(J.EQ.JMIN) GO TO 19
249*      IF(CANBGR.LE.3.) GO TO 12
250*      19 BGRGAU=BGRD/CANBGR
251*      IF(IZQR.NE.1) GO TO 500
252*      IF(BGRGAU.GT.BFCOMP) INDINT=1.
253*      500 CANGAU=CANBGR
254*      C
255*      C      LIMITE FLANC DROIT
256*      C
257*      J=JSTOP
258*      JOPMAX=J+IFIX(STAA)
259*      NBCL=0.
260*      BGRFIX=CANBGR
261*      INTEG=0.
262*      10 J=J+1
263*      IF(J.EQ.JMAX) GO TO 9
264*      IF(J.LE.JOPMAX) GO TO 41
265*      DERJ=DTAB(J)
266*      DERB=DTAB(J+1)
267*      DERS=DERJ+DERB
268*      IF(DERS.GT.-1.) GO TO 9
269*      C
270*      C      INTEGRALE FLANC DROIT
271*      C
272*      41 NBCL=NBCL+1.
273*      INTEG=INTEG+TAB(J)
274*      GO TO 10
275*      9 CLIMIT=TAB(J)
276*      INTEGD=INTEG
277*      CLDI=CLIMIT
278*      NBCAND=NBCL
279*      JDROIT=J
280*      DERJ=DTAB(J)
281*      IF(JDROIT.GT.JEED) GO TO 20
282*      IF(DERJ.LT.1.) GO TO .16
283*      20 BGRDRO=TAB(J)
284*      CANBGR=1.
285*      GO TO 17
286*      C
287*      C      BRUIT DE FOND PARTIE DROITE
288*      C
289*      16 CANBGR=1.
290*      BGRD=TAB(J)
291*      DERJ=DTAB(J)
292*      DERB=DTAB(J+1)
293*      DERS=DERJ+DERB
294*      IF(J.EQ.JMAX) GO TO 20
295*      IF(DERS.LT.3.) GO TO 13
296*      DERA=DTAB(J)
297*      DERB=DTAB(J+1)
298*      DERC=DTAB(J+2)
299*      DERSD=DERA+DERB+DERC
300*      BFCOMP=BFFIN+(3.*SQRT(BFFIN))
301*      IZQR=2.
302*      GO TO 21
303*      13 J=J+1
304*      CANBGR=CANBGR+1.
305*      BGRD=BGRD+TAB(J)
306*      DERJ=DTAB(J)
307*      DERB=DTAB(J+1)
308*      DERS=DERJ+DERB
309*      IF(J.EQ.JMAX) GO TO 21
310*      IF(DERS.GT.1.) GO TO 21

```

```

311*      IF(CANBGR.LE.3.) GO TO 13
312*      21 BGRDRO=BGRD/CANBGR
313*      IF(IZOR.NE.2.) GO TO 17
314*      IF(BGRDRO.GT.BFCOMP) INDINT=2.
315*      17 CONTINUE
316*      CANDRO=CANBGR
317*      CANBGR=CANBGR+BGRFIX
318*      C
319*      C      CALCUL INTEGRALE TOTALE ET NETTE
320*      C
321*      IEP=0
322*      BGRZON=BFZON+3.*SQRT(BFZON)
323*      IF(INDINT.EQ.1.) GO TO 46
324*      IF(INDINT.EQ.2.) GO TO 47
325*      163 NBCL=NBCAND+NBCANG+1.
326*      BGRTOT=(BGRGAU+BGRDRO)/2.
327*      IF(BGRTOT.GT.BGRZON) BGRTOT=BGRZON
328*      BGRTOT=BGRTOT*NBCL
329*      INTEG=INTEGD+INTEGG+CCTRE
330*      GO TO 48
331*      46 CONTINUE
332*      BFMIN=BFDP+ (3.*SQRT(BFDPT))
333*      IF(DERSG.GT.-3.) GO TO 163
334*      INTEG=(2.*INTEGD)+CCTRE
335*      NBCL=(2.*NBCAND)+1.
336*      IF(BGRDRO.GT.BGRZON) BGRDRO=BGRZON
337*      BGRTOT=NBCL*BGRDRO
338*      IEP=1
339*      GO TO 48
340*      47 CONTINUE
341*      BFMIN=BFFIN+(3.*SQRT(BFFIN))
342*      IF(DERSD.LT.3.) GO TO 163
343*      INTEG=(2.*INTEGG)+CCTRE
344*      NBCL=(2.*NBCANG)+1.
345*      IF(BGRGAU.GT.BGRZON) BGRGAU=BGRZON
346*      BGRTOT=NBCL*BGRGAU
347*      IEP=2
348*      48 INTNET=INTEG-BGRTOT
349*      IF(INTNET.LT.ILIMIT) GO TO 180
350*      C
351*      C      ETALONNAGE ENERGIE DES SPECTRES X
352*      C
353*      JSTOP=PIC(JA)
354*      VJSTOP=FLOAT(JSTOP)
355*      IVJS=VJSTOP
356*      IF(IVJS.LT.VB) GO TO 60
357*      IF(IVJS.LT.VC) GO TO 61
358*      IF(IVJS.LT.VD) GO TO 62
359*      IF(IVJS.LT.VE) GO TO 63
360*      IF(IVJS.GE.VE) GO TO 64
361*      60 IVA=VB
362*      TVB=VA
363*      TWC=WB
364*      TWD=WA
365*      GO TO 66
366*      61 IVA=VC
367*      TVB=VB
368*      TWC=WC
369*      TWD=WB
370*      GO TO 66
371*      62 IVA=VD
372*      TVB=VC
373*      TWC=WD
374*      TWD=WC
375*      GO TO 66

```

```

376*      03 TVA=VE
377*      TVB=VD
378*      TWC=WE
379*      TWD=WD
380*      GO TO 66
381*      64 TVA=VF
382*      TVB=VE
383*      TWC=WF
384*      TWD=WE
385*      00 JDIFF=TVA-TVB
386*      VDIFF=FLOAT(JDIFF)
387*      VDIFFC=TWC-TWD
388*      VPENTE=VDIFFC/VDIFF
389*      VAR=FLOAT(TVA)
390*      VORDO=TWC-(VPENTE*VAR)
391*      VJSTOP=(VPENTE*VJSTOP)+VORDO
392*      VPOSIT=VJSTOP
393*      C
394*      C      ATTRIBUTION QUALITATIVE DU PIC
395*      C
396*      UPIC=0.
397*      DO 170 IJ=1,IR
398*      FEN=FENER(IJ)
399*      DMIN=FEN-0.1
400*      DMAX=FEN+0.2
401*      IF(VPOSIT.EQ.FEN) GO TO 30
402*      IF(VPOSIT.LT.DMIN) GO TO 170
403*      IF(VPOSIT.LT.DMAX) GO TO 30
404*      170 CONTINUE
405*      FA=VPOSIT
406*      UPIC=1.
407*      GO TO 38
408*      30 AD=ANOM(IJ,1)
409*      AF=ANOM(IJ,2)
410*      AG=ANOM(IJ,3)
411*      AE=ANOM(IJ,4)
412*      AH=ANOM(IJ,5)
413*      AJ=ANOM(IJ,6)
414*      IE=ENER(IJ,1)
415*      IG=ENER(IJ,2)
416*      ID=ENER(IJ,3)
417*      IC=ENER(IJ,4)
418*      IB=ENER(IJ,5)
419*      IH=ENER(IJ,6)
420*      FA=FENER(IJ)
421*      GG=PER(IJ)
422*      C
423*      IF(IPERI.NE.1) GO TO 38
424*      C
425*      C      CORRECTION DE PER
426*      C
427*      IF(IH.EQ.4) GO TO 38
428*      PARI=GG*86400.
429*      TDEC=TDEC*60.
430*      INTNET=INTNET*EXP(0.693*(TDEC/PARI))
431*      IF(INTNET.GT.99999.) INTNET=99999.
432*      C
433*      C      DETERMINATION VARIATION DU BF SOUS LE PIC
434*      C
435*      38 CONTINUE
436*      DIFF=JDRUIT-JGAUCH
437*      IF(DIFF.EQ.0.) GO TO 301
438*      DFTN=CLDT-CLGAU
439*      PBGRD=DFTN/DIFF
440*      GO TO 302

```

```

441*      301 PBGRD=0.
442*      302 OBG RD=CLGAU-(PBGRD*JGAUCH)
443*          BTRE=(PBGRD*JSTOP)+OBGRD
444*          CDEMI=(CCTRE-BTRE)/2.
445*          CDIX=(CCTRE-BTRE)/10.
446*      C
447*      C      DETERMINATION DES CANAUX LIMITES DE FWHM
448*      C
449*          S=1
450*      27 P=-2
451*          J=JSTOP
452*      25 J=J-1
453*          P=P+1
454*      C
455*      C      DETERMINATION DU CONTENU NET DE CHAQUE CANAL
456*      C
457*      C      LIMITE EXTERIEURE GAUCHE
458*      C
459*          BFJ=(PBGRD*J)+OBGRD
460*          CJNET=TAB(J)-BFJ
461*          IF(CJNET.GE.CDEMI) GO TO 25
462*          JFG=J
463*          J=JSTOP
464*      C
465*      C      LIMITE EXTERIEURE DROITE
466*      C
467*      26 J=J+1
468*          P=P+1
469*          BFJ=(PBGRD*J)+OBGRD
470*          CJNET=TAB(J)-BFJ
471*          IF(CJNET.GE.CDEMI) GO TO 26
472*          JFD=J
473*          J=JFG
474*          AAD=TAB(J+1)-TAB(J)
475*          IF(AAD.EQ.0.) AAD=1.
476*          AA=(TAB(J+1)-CDEMI)/AAD
477*          J=JFD
478*          BBD=TAB(J-1)-TAB(J)
479*          IF(BBD.EQ.0.) BBD=1.
480*          BB=(TAB(J-1)-CDEMI)/BBB
481*          S=S+1
482*          IF(S.EQ.2.) GO TO 28
483*          FWH=AA+BB+P
484*          FWH=FWH*VPENTE
485*          GO TO 37
486*      C
487*      C      LARGEUR AU DIXIEME DE LA HAUTEUR
488*      C
489*      28 CONTINUE
490*          FWH=AA+BB+P
491*          FWH=FWH*VPENTE
492*          CDEMI=CDIX
493*          GO TO 27
494*      C      DEVIATION STANDARD BF ( SOUS LE PIC)
495*      C
496*      C
497*      37 CONTINUE
498*          SIGMA=SQRT((BGRTOI/NBCL)*(NBCL+(NBCL**2)/3.))
499*          SIGMCO=2.*SIGMA
500*          IF(SIGMCO.GT.INTNET) GO TO 32
501*      C
502*      C      DETERMINATION LIMITES DE DETECTION
503*      C
504*      C      QUALITATIF
505*      C

```

```

506*      MD=2.*SQRT(BGRTOT)
507*      C
508*      C      QUANTITATIF
509*      C
510*      MQ=2.*SQRT(6.*BGRTOT)
511*      C
512*      32 CONTINUE
513*      WRITE(6,123)
514*      NPIC=NPIC+1
515*      IF(CUPIC.EQ.1.) GO TO 43
516*      IF(1H.EQ.1) GO TO 49
517*      IF(1H.EQ.2) GO TO 51
518*      IF(1H.EQ.3) GO TO 67
519*      IF(1H.EQ.4) GO TO 68
520*      43 WRITE(6,127)NPIC,JSTOP,NBCL,VPOSIT,CANBGR,INTNET,BGRTOT,
521*      FWHM,FWTH,MD,MQ
522*      GO TO 186
523*      49 WRITE(6,124)NPIC,JSTOP,NBCL,VPOSIT,AG,AH,AJ,IG,AE,ID,AD,IE,
524*      IAF,IC,GG,CANBGR,INTNET,BGRTOT,FWHM,FWTH,MD,MQ
525*      GO TO 186
526*      51 WRITE(6,125)NPIC,JSTOP,NBCL,VPOSIT,AG,AH,AJ,IG,AD,IE,AF,
527*      IIC,GG,CANBGR,INTNET,BGRTOT,FWHM,FWTH,MD,MQ
528*      GO TO 186
529*      67 WRITE(6,126)NPIC,JSTOP,NBCL,VPOSIT,AD,IE,AF,IC,GG,CANBGR,
530*      INTNET,BGRTOT,FWHM,FWTH,MD,MQ
531*      GO TO 186
532*      68 WRITE(6,128)NPIC,JSTOP,NBCL,VPOSIT,AG,AH,AJ,IG,IC,CANBGR,
533*      INTNET,BGRTOT,FWHM,FWTH,MD,MQ
534*      186 CONTINUE
535*      IF(1EP.EQ.1) GO TO 184
536*      IF(1EP.EQ.2) GO TO 185
537*      WRITE(6,133)NBCANG,NBCAND,CANGAU,CANDRO
538*      GO TO 180
539*      184 WRITE(6,131)NBCANG,NBCAND,CANGAU,CANDRO
540*      GO TO 180
541*      185 WRITE(6,132)NBCANG,NBCAND,CANGAU,CANDRO
542*      180 CONTINUE
543*      1800 CONTINUE
544*      WRITE(6,123)
545*      WRITE(6,129)
546*      JMIN=AI(1)
547*      IF(JMIN.GE.2040) GO TO 181
548*      J=AI(1)
549*      GO TO 8
550*      181 CONTINUE
551*      WRITE(6,102)
552*      GO TO 400
553*      183 CONTINUE
554*      1805 STOP
555*      C
556*      100 FORMAT(I5,2X,8(IX,A1,I5))
557*      101 FORMAT(5X,I5,5X,I5,5X,F5.0,5X,I5)
558*      102 FORMAT(1H1)
559*      104 FORMAT(A1,F6.0)
560*      106 FORMAT(4X,12HSPECTRE NO =,20X,5HX-RAY,10X,15HDETECTEUR HP-GE,10X,
561*      14HDATE/4X,90(1H*)///,23X,19HTEMPS D IRRADIATION,15X,6HSORTIE,
562*      215X,4HDATE//,23X,28HTEMPS DECROISSANCE (MINUTES),F7.0//23X,
563*      325HTEMPS COMPTAGE (SECONDES),3X,F7.0//23X,20HPOSITION ECHANTILLON,
564*      4//23X,20HNOMBRE DE LISSAGES =,I5//,4X,42HLES PICS DONT L INTEGRALE
565*      5 EST INFERIEURE A,F6.0,13H SONT IGNORES,/)
566*      122 FORMAT(1X,3HPIC,1X,1H*,1X,5HCANAL,1X,1H*,4X,7HENERGIE,3X,5HX-RAY,
567*      17X,1H*,1X,7HELEMENT,2X,1H*,1X,3HINT,1X,1H*,1X,7HPER,1X,1H*,
568*      22X,9HINTEGRALE,1X,1H*,3X,2HBF,2X,1H*,2X,4HFWHM,3X,1H*,2X,4HFWTH,
569*      33X,1H*,3X,2HMD,3X,1H*,3X,2HMQ,3X,1H*/5X,1H*,7X,1H*,1X,6HCAN.),
570*      42X,3HKEV,14X,1H*,10X,1H*,1X,3HDO,1X,1H*,2X,5HJOURS,2X,1H*,

```

```

571*      511H(NB CAN BF),1X,1H*,7X,1H*,9X,1H*,9X,1H*,8X,1H*,8X,1H*/5X,1H*,
572*      67X,1H*,26X,1H*,10X,1H*,5X,1H*,9X,1H*,12X,1H*,7X,1H*,9X,1H*,9X,
573*      71H*,8X,1H*,8X,1H*/1X,126(1H*)/5X,1H*,7X,1H*,26X,1H*,10X,1H*,5X,
574*      81H*,9X,1H*,12X,1H*,7X,1H*,9X,1H*,9X,1H*,8X,1H*,8X,1H*)
575* 123 FORMAT(5X,1H*,7X,1H*,26X,1H*,10X,1H*,5X,1H*,9X,1H*,12X,1H*,7X,
576*      11H*,9X,1H*,9X,1H*,8X,1H*,8X,1H*)
577* 124 FORMAT(1X,13,1X,1H*,16,1X,1H*,1H(,I3,1H),F7.2,1X,A2,A2,A2,I2,
578*      1A2,I2,1X,1H*,1X,A2,I4,A2,1X,1H*,I4,1X,1H*,F8.3,1X,1H*,1H(,I3,1H),
579*      2F7.0,1H*,F7.0,1H*,F8.5,1X,1H*,F8.5,1X,1H*,F7.2,1X,1H*,
580*      3F7.2,1X,1H*)
581* 125 FORMAT(1X,I3,1X,1H*,I6,1X,1H*,1H(,I3,1H),F7.2,1X,A2,A2,A2,I2,
582*      15X,1H*,1X,A2,I4,A2,1X,1H*,I4,1X,1H*,F8.3,1X,1H*,1H(,I3,1H),
583*      2F7.0,1H*,F7.0,1H*,F8.5,1X,1H*,F8.5,1X,1H*,F7.4,1X,1H*,
584*      3F7.2,1X,1H*)
585* 126 FORMAT(1X,I3,1X,1H*,I6,1X,1H*,1H(,I3,1H),F7.2,14X,1H*,1X,A2,
586*      11A2,I2,1X,1H*,I4,1X,1H*,F8.3,1X,1H*,1H(,I3,1H),
587*      2F7.0,1H*,F7.0,1H*,F8.5,1X,1H*,F8.5,1X,1H*,F7.2,1X,1H*,
588*      3F7.2,1X,1H*)
589* 127 FORMAT(1X,I3,1X,1H*,I6,1X,1H*,1H(,I3,1H),F7.2,14X,1H*,10X,
590*      11H*,5X,
591*      21H*,9X,1H*,1H(,I3,1H),F6.0,1X,1H*,F6.0,1X,1H*,F8.5,1X,1H*,F8.5,
592*      31X,1H*,F7.2,1X,1H*,F7.2,1X,1H*)
593* 128 FORMAT(1X,I3,1X,1H*,I6,1X,1H*,1H(,I3,1H),F7.2,1X,A2,A2,A2,I2,
594*      15X,1H*,10X,1H*,I4,1X,1H*,9X,1H*,1H(,I3,1H),
595*      2F6.0,1X,1H*,F6.0,1X,1H*,F8.5,1X,1H*,F8.5,1X,1H*,F7.2,1X,1H*,
596*      3F7.2,1X,1H*)
597* 129 FORMAT(1X,126(1H*))
598* 131 FORMAT(5X,1H*,3X,1H*,3X,1H*,1H(,I3,1H*,I3,1H),17X,1H*,10X,1H*,5X,
599*      11H*,9X,1H*,1H(,I3,1H*,I3,1H),3X,1H*,7X,1H*,9X,1H*,9X,1H*,8X,1H*,
600*      28X,1H*)
601* 132 FORMAT(5X,1H*,3X,1H*,3X,1H*,1H(,I3,1H*,I3,1H),17X,1H*,10X,1H*,5X,
602*      11H*,9X,1H*,1H(,I3,1H*,I3,1H),3X,1H*,7X,1H*,9X,1H*,9X,1H*,8X,1H*,
603*      28X,1H*)
604* 133 FORMAT(5X,1H*,7X,1H*,1H(,I3,1H*,I3,1H),17X,1H*,10X,1H*,5X,1H*,9X,
605*      11H*,1H(,I3,1H*,I3,1H),3X,1H*,7X,1H*,9X,1H*,9X,1H*,8X,1H*,8X,1H*)
606* 204 FORMAT(1X,I2,2X,A2,I4,A2,6X,F7.2,3X,A2,A2,A2,I2,A2,I2,2X,I4,5X,
607*      1E11.4,4X,I3)
608* 205 FORMAT(4X,110HPOUR LES PICS ATTRIBUES A UN ELEMENT LA CORRECTION
609*      1 DE PER A ETE FAITE SUR L INTEGRALE DU PIC ( TDEC = 0. )////)
610* 206 FORMAT(15,F10.0)
611*      END

```

END OF COMPILATION*

NO DIAGNOSTICS.

Références

1. F. Macinthyre, Reading from Scientific American, 137, Nov. 1927
2. R. Massain, Chimie et chimistes Ed. Magnard, Paris 1966
3. W. S. Lyon, Radiochem. Radioanal. Lett. 19, 95 (1974) 95
4. R. A. Nadkari, *ibid.*, 19 (1974) 17
5. R. A. Greig, Anal. Chem. 47 (1975) 9
6. J-D. Kinrade, J. C. Van Loon, *ibid.*, 46 (1974) 13
7. P. D. Goulden, P. Brooksbank, 46 (1974) 11
8. F. Burus, P. Dumitrescu, R. Bulaceanu, J. Radioanal. Chem., 27 (1975) 77
9. D. J. Johnson, F.W. Plankey, J. D. Winefordue, Anal. Chem., 47 (1975) 1739
10. E. F. Palermon, A. Montaser, S. R. Crouch, *ibid.*, 46 (1974) 2154
11. D. J. Von Lehmden, R. H. Jungers, R. E. Lee Jr., *ibid.*, 46 (1974) 239
12. R. H. Hammerle et al., *ibid.*, 45 (1973) 1939
13. P. Wobrauschck, H. Aiginger, *ibid.*, 47 (1975) 852
14. C. H. Fuchs, R. W. Ryon, Rep. atom. Energy Comm. US, UCID-16658 (1974)
15. E. Brunnix, E. van Meyl, Anal. Chim. Acta 80 (1975) 85
16. H. Meier, E. Unger, J. Radioanal. Chem., 32 (1976) 413
17. J. Basco, K. Balogh, *ibid.*, 22 (1974) 157
18. W. S. Lyon, Radiochem. Radioanal. Lett., 16 (1973) 1
19. A. Robert, R. Valles, *ibid.*, 15 (1973) 279
20. B. Holynska, *ibid.*, 17 (1974) 313
21. H. Blustein, M. M. Bond, Anal. Chem., 46 (1974) 1531
22. A. H. Miguel, C. M. Jankowski, *ibid.*, 46 (1974) 1832
23. D. D. Soete, R. Gijbels, J. Hoste, Neutron Activation Analysis, J. Wiley & Sons Ltd. 1972 London

24. M. Rakovic, Activation Analysis, Ilife Book Ltd., 1970 London
25. R. H. Filby, K. R. Shah, Toxic. environ. Chem. Rev. 2 (1974) 1
26. B. Mazière, J. Gros, D. Comar J. Radioanal. Chem. 24 (1975) 31
27. A. Allian, H. J. Born, J. I. Kim, ibid., 15 (1973) 535
28. C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (Paris) 1970
29. J-P. Blanc, Bibliographie de diplôme, Université de Genève 1974
30. Alonso-Finn, Fundamental University Physics III (Quantum & statistical physics) Addison-Westley 1968
31. Rapport du commissariat à l'énergie atomique (FR) CEA-R-3251, 1967
32. J. S. Hansen et al., Nucl. Instr. and Meth. 106 (1973) 365
33. C. Bergerioux, thèse n° 1814 Université de Genève 1977
34. D. Robertson, N. M. Spyrou, T. J. Kennet, Anal. Chem. 47 (1975) 65
35. S. Baba, T. Susuki, J. Radioanal. Chem. 29 (1976) 301
36. H. F. Lucas Jr., D. N. Edington, ibid., 15 (1973) 467
37. L. Y. Gaudynya, Y. R. Kalnyn, L. L. Pelekis, ibid. 9 (1971) 341
38. S. H. Harrison, P. D. La Fleur, W. H. Zoller, Anal. Chem. 47 (1975) 1686
39. B. Mazière, A. Gaudry, W. Stanilewicz, D. Comar, J. Radioanal. Chem. 16 (1973) 281
40. G. Granciani, M. B. Stievana, F. Girardi, G. Guzzi, R. Pietra, ibid. 34 (1976) 65
41. S. May, D. Picot, G. Pinte, ibid. 27 (1975) 353
42. F. Girardi, E. Sabioni, ibid. 1 (1960) 169
43. I. N. Bourelly, N. Deschamps, ibid. 8 (1971) 303
44. E. Sabioni, R. Pietra, F. Girardi, ibid. 4 (1970) 289
45. H. J. Bowen, J. A. Cook, Radiochem. Radioanal. Lett. 5 (1970) 103
46. I. N. Bourelly et al., ibid. 5 (1970) 43

47. B. Mazière, A. Gaudry, J. Gros, D. Comar, *ibid.* 28 (1977) 155
48. D. M. Kemp, A. A. Smales, *Anal. Chim. Acta* 23 (1960) 397
49. J. M. Rottschäfer, R. J. Boczkowski, H. B. Mark Jr., *Talanta* 19 (1972) 163
50. C. L. Luke, *Anal. Chim. Acta*, 41 (1968) 237
51. K. V. Krishnamurty, M. M. Reddy, *Preprint Anal. Chem.* (1976)
52. T. Fujinaga, Y. Kusaka, M. Koyana, *J. Radioanal. Chem.*, 13 301
53. K. S. Bahtki, A. N. Dingle, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 3 (1970) 71
54. B. W. Dixon, J. F. Slowey, D. W. Hood, *US. At. Energy Comm. Rept. TID-23295. Sect. 3* (1966)
55. O. T. Hogdahl, S. Melson, V. T. Bowen, *J. Radioanal. Chem.* 16 (1973) 115
56. G. E. Harrison, W. H. Raymond, *J. Nucl. Energy*, 1 (1955) 290
57. T. Oda, *Radioisotopes*, 18 (1969) 39
58. F. Girardi, R. Pietra, E. Sabioni, *J. Radioanal. Chem.*, 5 (1970) 141
59. A. Brandson, S. Meloni, F. Girardi, E. Sabioni, *Analisis vol. n° 4* avril 1974
60. B. Chayla, *ibid.*, vol. 2 n° 8 sept. 1973
61. C. H. Lochmüller, J. W. Galbraith, R. L. Walter, *Anal. Chem.* 46 (1974) 440
62. A. D. Matthews, J. P. Riley, *Anal. Chem. Acta*, 48 (1969) 25
63. D. E. Becknell, R. H. Marsh, W. Allie, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 10
64. H. Akaiwa, H. Kawamoto, N. Nakata, Y. Ozoki, *J. Radioanal. Chem.* 36 (1977) 59
65. A. Kolaczowski, W. A. Jester, *ibid.* 16 (1973) 1
66. C. Bergerioux, J-P. Blanc, W. Haerdi, *ibid.*, 37 (1977) 823
67. A. A. Smales, L. Salmon, *Analyst*, 80 (1955) 37
68. H. B. Desai, P. K. Padmanabhan, Ch. Venkateswarlu, *J. Radioanal. Chem.* 31 (1976) 525

69. K. D. Lindstedt, P. Kruger, Anal. Chem. 42 (1970) 113
70. B. Holynska, M. Leszko, E. Nahlik, J. Radioanal. Chem., 13 (1973) 401
71. P. E. Leyden, T. A. Patterson, J. J. Alberts, Anal. Chem., 44 (1972) 607 - 45 (1973) 1045 - 47 (1975) 733
72. J. Dingman Jr., S. Siggla, C. Barton, K. B. Hiscock, Anal. Chem., 44 (1972) 1351
73. D. E. Leyden, G. H. Luttrell, Anal. Chem. Acta, 84 (1976) 97
74. D. E. Leyden, G. H. Luttrell, Anal. Chem. 47 (1975) 1612
75. J. E. Going, G. Wesenberg, G. Andrejat, Anal. Chem. Acta, 81 (1976) 349
76. K. F. Sugawara, H. H. Weetall, G. D. Schucker, Anal. Chem. 46 (1974) 489
77. A. Foldzinska, W. Zmijewska, J. Radioanal. Chem., 27 (1975) 353
78. G. Pinte, N. Lefol, S. May, R. Darras, Analisis, vol. 3 n° 9 p. 480 (1975)
79. D. Z. Pipper, G. G. Goles, Anal. Chim. Acta, 47 (1969) 560
80. A. Wytttenbach, Chimia, 20 (1966) 119
81. J. G. Montalvo Jr., D. P. Thibodeaux, E. Klein, ibid., 52 (1970) 160
82. D. F. Schutz, K. K. Turekian, Geochim. Cosmochim. Acta, 29 (1965) 259
83. J. B. Smathers, D. Duffey, S. Lakshmanan, Anal. Chim. Acta, 46 (1969) 9
84. J. F. Slowey, D. Hedges, D. W. Hood, US. At. Energy Comm. Rept. TID 233295 Sect. 2, (1966)
85. J. C. White, W. S. Lyon, Talanta, 12 (1965) 823
86. F. Lux, Radiochim. Acta, 3 (1964) 50
87. H. Sion, J. Hoste, J. Gillis, Microchem. J. Symp. Ser., 2 (1962) 959
88. U. Eisner, J. M. Rottschäfer, F. J. Berlandi, H. B. Mark Jr., Anal. Chem. 39 (1967) 1466

89. S. Dogan, W. Haerdi, *Anal. Chim. Acta*, 84 (1976) 89
90. R. Massée, H. A. Van der Sloot, H. A. Das, *J. Radioanal. Chem* 35 (1977) 157
91. H. A. Van der Sloot, H. A. Das, *Anal. Chim. Acta*, 73 (1974) 235
92. H. A. Van der Sloot, R. Massée, H. A. Das, *J. Radioanal. Chem* 25 (1975) 99
93. Ion exchange resins, Note technique BDH (Juin 1974)
94. A. Ringbom, *Les Complexes en Chimie Analytique*, Paris, Dunod (1966)
95. K. A. Kraus, F. Nelson, *The Structure of Electrolytic Solutions*, W. J. Hamer
96. E. Rosset, *Bull. Soc. chim.*, (1964) 1845
97. idem, (1965) 59
98. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen, *Stability constants of metal-ions complexes with solubility products*, Vol. The Chemical Society, Londres 1957
99. C. R. Zaborsky, *Immobilized Enzymes*, CRC Press (1973)
100. G. Manecke, S. Singer, *Makromol. Chem.*, 36 (1959) 119
101. J. D. Roberts, M. C. Caserio, *Modern Organic Chemistry*, Benjamin Inc., New York 1967
102. J. S. Gill, S. N. Tandon, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 14 (1973) 379
103. L. C. Bate, *ibid.*, 6 (1971) 139
104. D. E. Robertson, *Anal. Chim. Acta*, 42 (1968) 533
105. M. H. Bothner, D. E. Robertson, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 592
106. W. D. Burrows, P. A. Krenkel, *ibid.*, 46 (1974) 1613
107. T. Y. Toribara, C. P. Sields, L. Koval, *Talanta*, 17 (1970) 1025
108. C. Feldman, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 99
109. M. Ambe, K. Suwabe, *Anal. Chim. Acta*, 92 (1977) 55
110. J. Carron, H. Agemian, *ibid.*, 92 (1977) 61

111. R. M. Rosain, C. M. Wai, *ibid.*, 65 (1973) 279
112. M. H. Weiss, K. Chew, *ibid.*, 67 (1973) 444
113. D. R. Christmann, J. D. Ingle Jr., *ibid.*, 86 (1976) 53
114. W. G. King, J. M. Rodriguez, C. M. Wai, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 771
115. Z. Randa, J. Kuncir, J. Benade, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 21 (1975) 193
116. H. A. Das, J. M. Gouman, J. B. Luten, F. de Wite, *ibid.*, 21 (1975) 61
117. L. Lopez, D. W. Hume, *Anal. Letters*, 6 (1973) 343
118. R. M. Garcels, F. T. Mackenzie, C. Hunt, *Chemical Cycles and the Global Environment*, W. Kaufmann Inc., Los Altos, California (1975)
119. R. A. Nadkarni, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 30 (1977) 329
120. G. W. Leddicotte, *Methods Biochem. Anal.*, 19 (1971) 343
121. R. M. Parr, D. W. Taylor, *Biochem. J.*, 91 (1964) 424
122. M. L. Verheijke, *Philips tech. Rev.*, 34 (1974) 330
123. P. A. Schubiger, S. Chakraborty, *J. Radioanal. Chem.*, 25 (1975) 141
124. M. L. Verheijke, *J. Radioanal. Chem.*, 10 (1972) 299
125. E. Junod, *Rapport du CEA, DR / SAR-G / 67-37 / EJ* (1967)
126. D. J. Schlueter, *Havesy Programm Texas A & M University* (1972)
127. H. P. Yule, *Nucl. Instr. and Meth.*, 54 (1967) 61
128. A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1627
129. R. Gunnink, H. B. Levy, I. B. Niday, *UCID-15140* (1967)
130. B. Salbu, E. Steinnes, A. C. Pappas, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1011
131. H. Petri, *Proc. Internat. Conf. Modern Trends in A. A.*, 2 (1976) 1268
132. P. A. Baedecker, *ibid.*, 2 (1976) 1280

133. M. Hopes, L. Kokta, P. Novotna, J. Vleck, Radiochem. Radioanal. Lett., 32 (1978) 181
134. P. Quittner, Anal. Chem., 41 (1969) 1504
135. P. A. Baedeker, ibid., 43 (1971) 405
136. I. Obrusnik, J. Kucera, Radiochem. Radioanal. Lett., 32 (1978) 149
137. Note technique Seforad
138. L. A. Currie, Anal. Chem., 40 (1968) 587
139. L. A. Currie, L. Balsenc, W. Haerdi, Anal. Chem., 40 (1968) 586
140. V. C. Rogers, ibid., 42 (1970) 807
141. P. Voldet, W. Haerdi, Anal. Chim. Acta, 97 (1978) 185
142. C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman, Table of Isotopes, John Wiley & sons, Inc., New York (1968)
143. J. C. Leclerc, A. Corni, Neutron Activation Analysis Table, Heiden & son Ltd. (1974)

